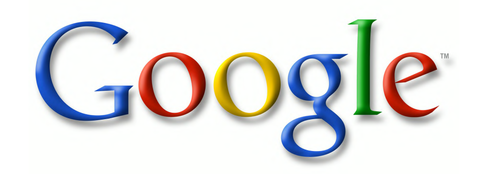
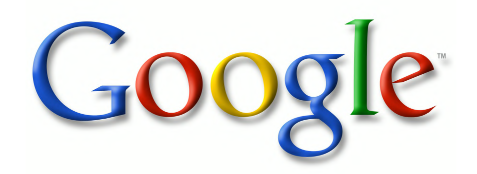
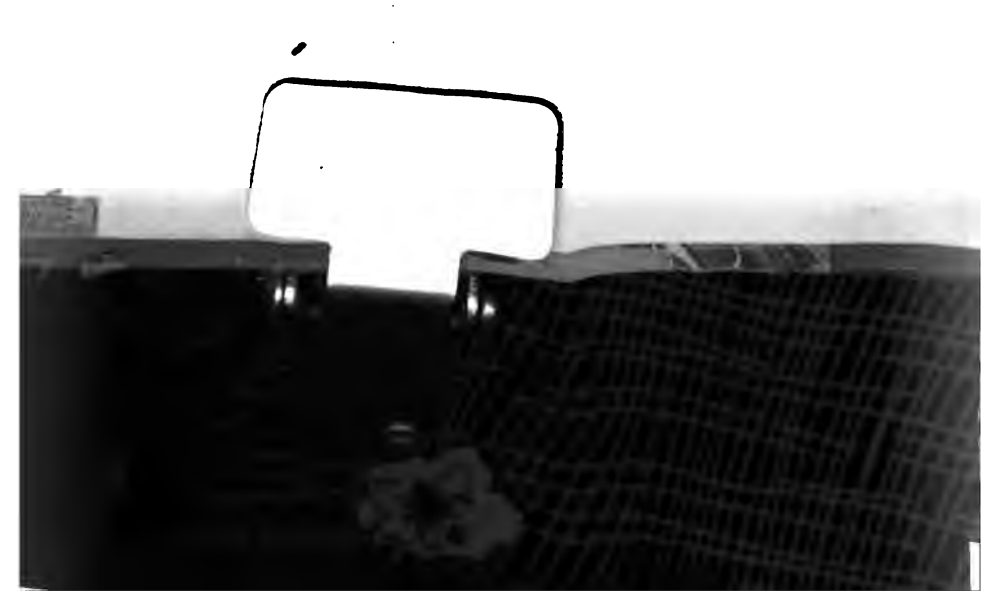




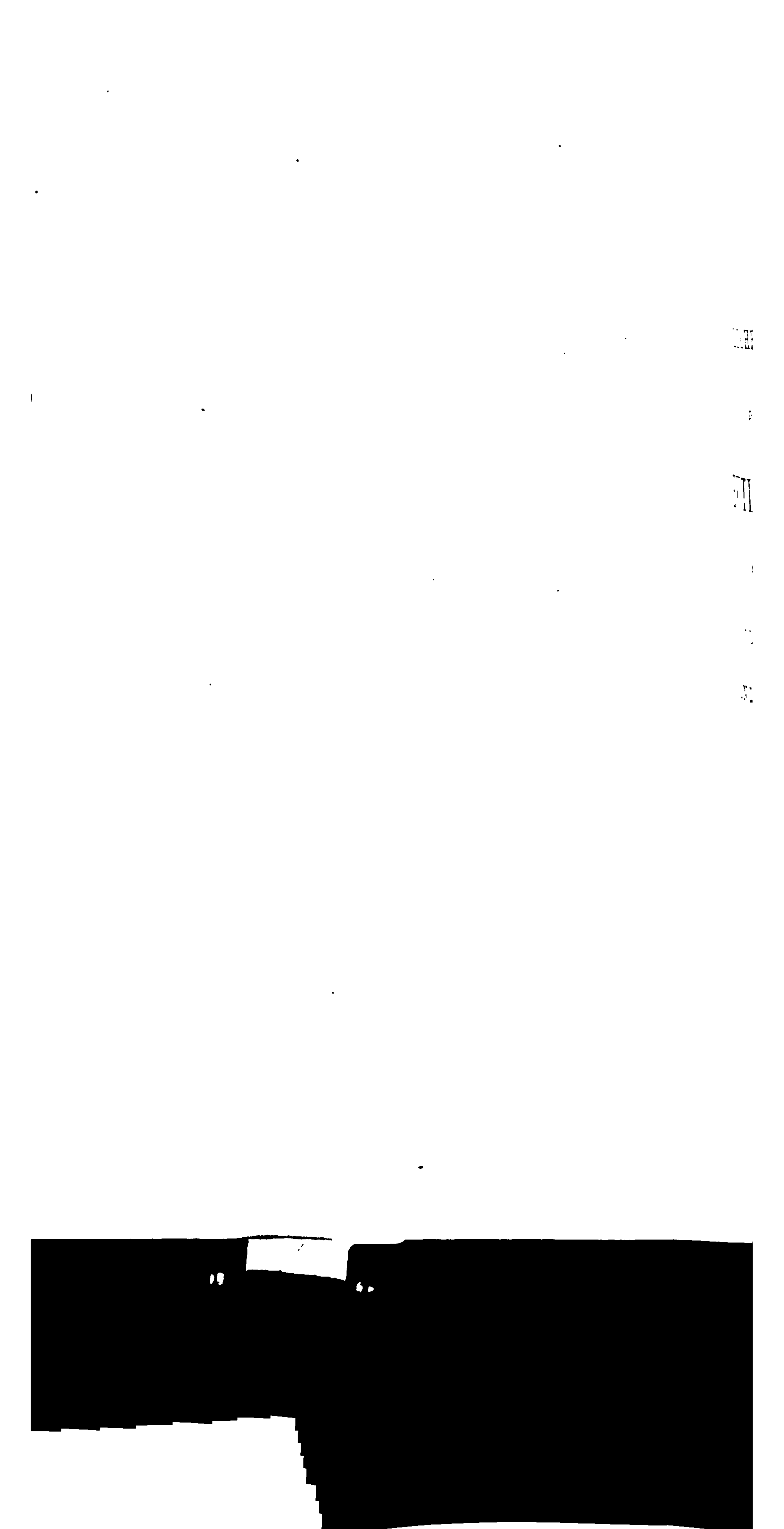

SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
VE RI TAS











AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMACEUTISCHEN CHEMIE.

ZWEITER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE.



Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMACEUTISCHEN CHEMIE

BEARBEITET

VON

DR. ERNST SCHMIDT,
Professor der Chemie und Pharmacie an der Universität zu Halle.

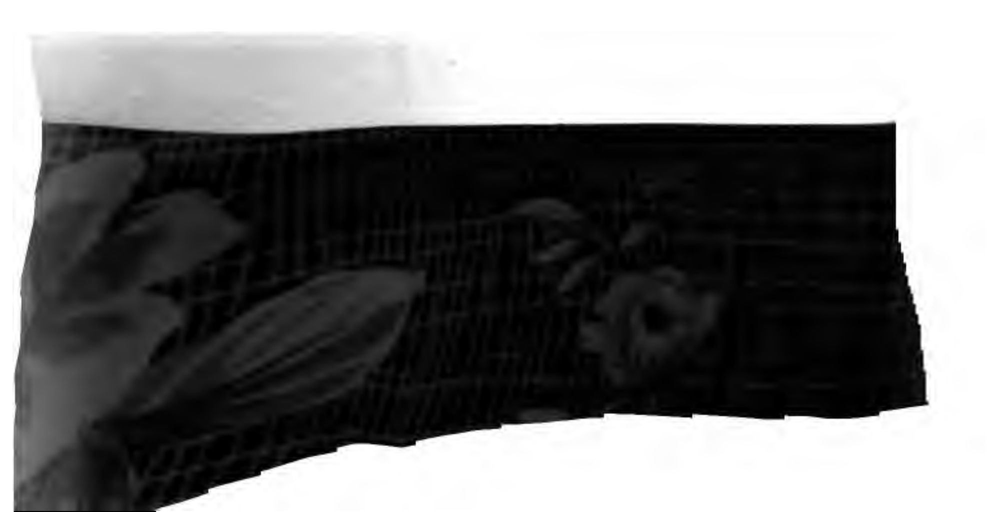
IN ZWEI BÄNDEN.

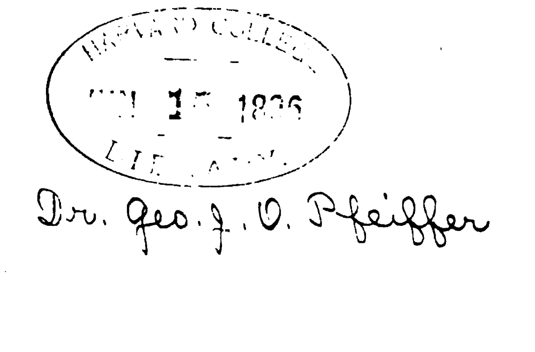
ZWEITER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1882.





VORWORT.

Bei der Bearbeitung des vorliegenden zweiten, die organischen Verbindungen behandelnden Theiles dieses ausführlichen Lehrbuchs der pharmaceutischen Chemie, sind die gleichen Gesichtspunkte maassgebend gewesen, welche mich bei der Abfassung des anorganischen Theiles desselben geleitet haben. Es war auch hier mein Bestreben, auf Grundlage moderner wissenschaftlicher Anschauung, ein möglichst übersichtliches Werk zu schaffen, welches dem angehenden Pharmaceuten als Anhalt bei dem privaten und academischen Studium, dem praktischen Apotheker und Chemiker, sowohl als Führer bei den chemischen Arbeiten, als auch als Rathgeber dienen kann, wenn es sich darum handelt, sich über diesen oder jenen, das Wissen und die Thätigkeit des Praktikers in Anspruch nehmenden Gegenstand zu orientiren. Es lag hierbei in der Natur der Sache, dass das zu diesem Zwecke abzuhandelnde chemische Gebiet sich nicht mit Strenge nach der einen oder der anderen Seite abgrenzen liess, und dass daher bei der Auswahl des Stoffes häufig rein praktische, die Interessen und Bedürfnisse speciell des Apothekers und praktischen Chemikers berücksichtigende Gesichtspunkte als maassgebend erscheinen mussten.

Die moderne organische Chemie, selbst auch in ihrer Anwendung auf rein praktischem Gebiete, lässt sich jedoch nicht auf die Zusammenstellung einer grösseren oder kleineren Anzahl von lediglich praktisch verwerthbaren Thatsachen beschränken, da ohne Berücksichtigung der Theorie und ohne Beobachtung des causalen Zusammenhanges, in welchem die überaus zahlreichen, als organische bezeichneten Verbindungen mit einander stehen, ein richtiges Verständniss des Gegenstandes von dem Anfänger und weniger Geübten durchaus nicht erzielt wird. Es ist letzteres um so weniger der Fall, als gerade in der organischen Chemie ohne eine eingehendere Berücksichtigung der zwischen den einzelnen Körpern und Körpergruppen



obwaltenden gesetzmässigen Beziehungen eine übersichtliche und zweckmässige Classification der zahllosen Verbindungen vollständig unmöglich ist. Aus diesen Gründen erschien es bei der Bearbeitung des organischen Theiles des vorliegenden Werkes noch weit mehr als bei der des anorganischen Theiles geboten, die pharmaceutische Chemie als allgemeine Chemie zu behandeln, in welcher das pharmaceutisch Wichtige besonders in den Vordergrund tritt und eine eingehende Behandlung erfährt, während alles Uebrige, was nicht den systematischen Zusammenhang bedingt, entweder nur in gedrängter Kürze erwähnt, oder gänzlich in Wegfall gekommen ist.

Entsprechend dem gegenwärtigen Standpunkte der modernen Chemie, haben auch in dem vorliegenden Werke die auf der Valenz der Elementaratome basirenden Structurformeln in soweit eine Anwendung gefunden, als es zur Erklärung der zahlreichen Isomerien und zur Darlegung des causalen Zusammenhanges, welcher die Ableitung der zahlreichen organischen Verbindungen von einfachen Grundformen ermöglicht, geboten erschien. Ist auch die Grundlage, auf welcher diese Ausdrucksweise der gegenwärtig fast allgemein acceptirten Structurtheorie oder Theorie der Atomverkettung basirt, nur eine hypothetische, so ist sie doch mehr als die jeder anderen Theorie geeignet die wichtigsten Erscheinungen auf dem Gebiete der organischen Chemie in bündiger und einleuchtender Weise zu erklären. Um jedoch alle theoretischen Speculationen nach Möglichkeit auszuschliessen, sind nur bei den Verbindungen Structurformeln gebraucht worden, bei welchen durch die genaue Kenntniss des Gesammtverhaltens und durch die Synthese derselben die Constitution als feststehend zu betrachten ist, wogegen bei allen übrigen Verbindungen nur rationelle, bezüglich empyrische Formeln zur Anwendung gelangt sind.

Für die Classification der ihrer Constitution nach bekannten organischen Verbindungen bieten gegenwärtig unzweifelhaft die gesättigten, d. h. die das Maximum an Wasserstoffatomen enthaltenden Kohlenwasserstoffe, die Ethane, den geeignetsten Ausgangspunkt, da von diesen relativ einfach constituirten Körpern sich zahllose andere durch einfachere oder complicirtere Substitution der Wasserstoffatome, sei es durch Elemente oder durch Atomgruppen, ableiten lassen. Diese Kohlenwasserstoffe, im Verein mit ihren mittelbaren und unmittelbaren Abkömmlingen, sind daher auch in dem vorliegenden Bande,



nach einer kurzen Besprechung der allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen und einer übersichtlichen Zusammenstellung der wichtigsten Theorien, welche auf dem Gebiete der organischen Chemie geherrscht haben, als Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette oder als das Methan und seine Derivate zunächst behandelt worden. Hieran schliessen sich sodann in einem gesonderten Abschnitte die organischen Verbindungen mit geschlossener, ringförmiger Kohlenstoffkette, die aromatischen Verbindungen oder das Benzol und seine Abkömmlinge, mit Einschluss der Indigogruppe und der wichtigsten Theerfarbstoffe. Die weiteren Abschnitte des Werkes enthalten eine Besprechung derjenigen, zum Theil chemisch nur wenig charakterisirten Verbindungen, welche ihrer Constitution nach vermuthlich zu den Benzolderivaten in naher Beziehung stehen, wie die der ätherischen Oele, der Campherarten, der Harze, der harzhaltigen Pflanzenextracte, des Kautschuks und der Gutta-Percha, der Gerbstoffe und der Flechtensäuren. Hieran reiht sich eine Erörterung der Gruppe der Pyridin- und Chinolinbasen, sowie der diesen Verbindungen anscheinend nahestehenden Gruppe der Alkaloide oder Pflanzenbasen. Den Schluss des Werkes bildet eine Besprechung der vorläufig nur verhältnissmässig wenig studirten Körper, welche als Bitterstoffe, Glycoside, Pflanzen- und Thierfarbstoffe, Eiweisskörper, leimartige Stoffe, Gallenbestandtheile und Humuskörper bezeichnet werden.

Bei der Besprechung der einzelnen Körpergruppen ist nach Möglichkeit ein gleichartiger Gang befolgt worden, indem zunächst der Charakter der Gruppe, sodann das Vorkommen, weiter die allgemeinen Bildungs- und Darstellungsweisen und schliesslich die allgemeinen Eigenschaften der der betreffenden Gruppe angehörenden Verbindungen, sowie deren Beziehungen zu einander, erörtert wurden. Aehnliches gilt von den sich hieran schliessenden Erörterungen der Verbindungen, welche als die wichtigsten Repräsentanten der einzelnen Gruppen erscheinen.

Von den Darstellungsmethoden der einzelnen Körper sind besonders eingehend die in dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium verwendbaren besprochen, während die technischen Gewinnungsweisen in mehr gedrängter Kürze erörtert sind. An die Beschreibung der Darstellungsmethoden reiht sich eine Erörterung der physikalischen und chemischen Eigenschaften, und an diese eine eingehende Be-

sprechung der Methoden der Prüfung und Werthschätzung der einzelnen Rohproducte und Präparate.

Bei den wichtigeren Verbindungen sind neben den Methoden des qualitativen Nachweises auch zum Theil die der quantitativen Bestimmung, und zwar unter besonderer Berücksichtigung der Maassanalyse, behandelt worden. Auch die Analyse des Harns, die häufiger vorkommenden forensisch-chemischen Arbeiten, sowie die Untersuchungsmethoden der wichtigeren Nahrungs- und Genussmittel haben als Gegenstände, welche nicht selten das Wissen und die Thätigkeit des Apothekers in Anspruch nehmen, in dem vorliegenden Bande eine Besprechung gefunden.

Zur Erzielung einer grösseren Uebersichtlichkeit sind auch in dem Texte des zweiten Bandes die Beschreibungen der Darstellungsweisen, der Prüfungsmethoden, des Verfahrens des qualitativen, quantitativen und forensisch-chemischen Nachweises, sowie die Angaben über das pharmaceutisch weniger Wichtige durch kleineren Druck markirt worden.

Den Herren DDr. E. Bosetti und E. Herbst bin ich für ihre freundliche Mitwirkung bei der Correctur des Druckes, Herrn Dr. A. Meyer und Herrn Oberingenieur H. Beeg für die Zeichnung der Mehrzahl der dem Texte eingefügten mikroskopischen Abbildungen, zu besonderem Danke verpflichtet.

Und so übergebe ich denn auch den zweiten Theil des Werkes der Oeffentlichkeit. Möge auch er bei den Fachgenossen eine wohlwollende Aufnahme und eine nachsichtige Beurtheilung finden, und im Verein mit dem ersten Theile, trotz mancher Mängel, welche sich vielleicht bei der Benutzung herausstellen, der Pharmacie den Nutzen stiften, den zu erreichen ich redlich bemüht war.

Halle a. S., im October 1882.

Der Verfasser.

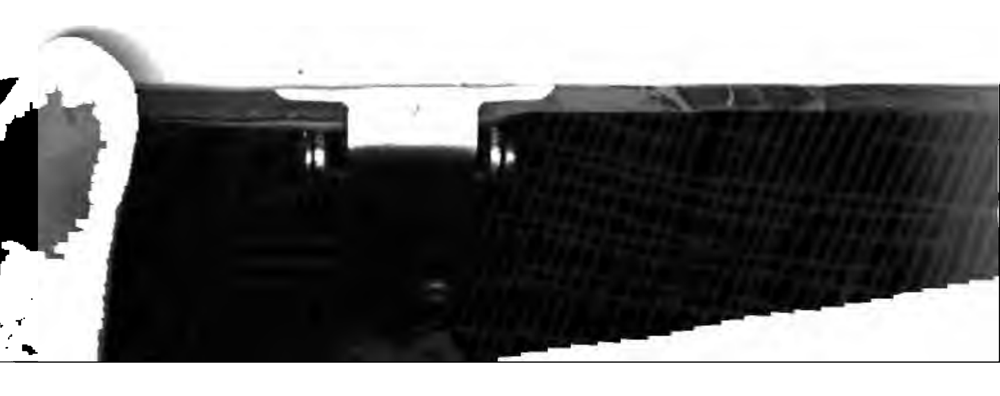


INHALT DES ZWEITEN BANDES.

I. Allgemeiner Theil.



II. Specieller Theil.



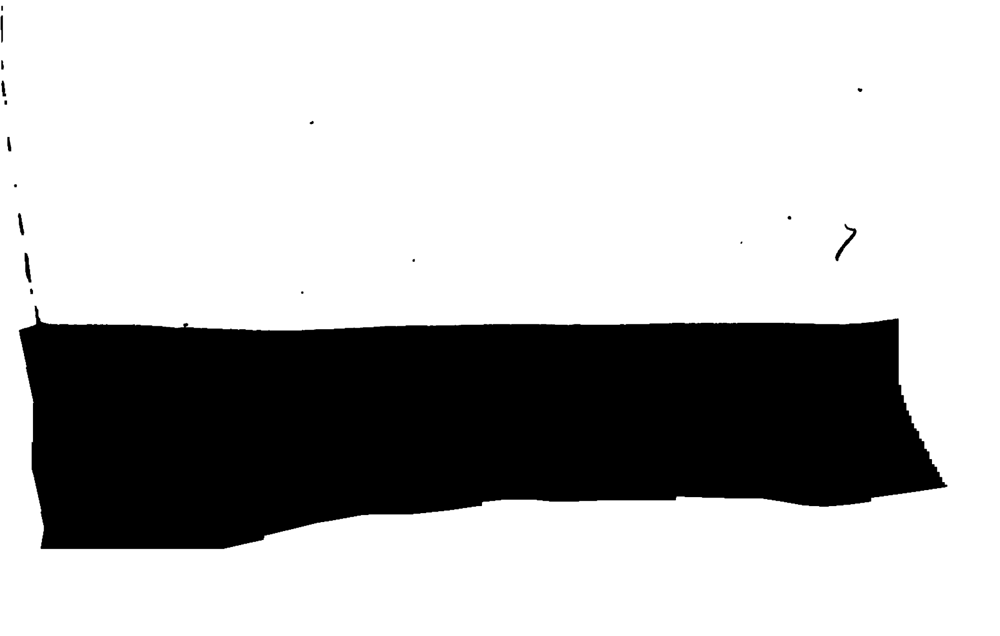
AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMACEUTISCHEN CHEMIE.

ZWEITER BAND.

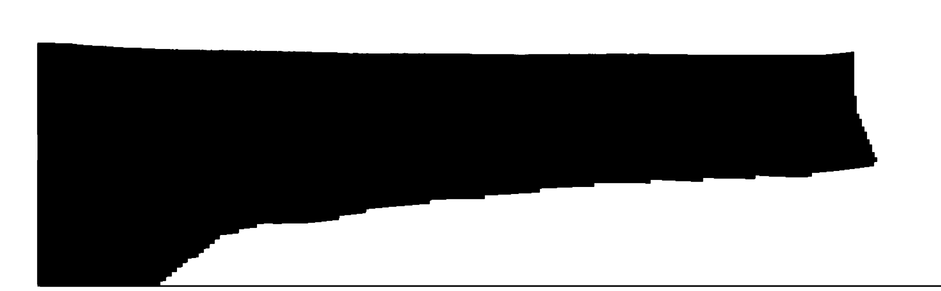
ORGANISCHE CHEMIE.

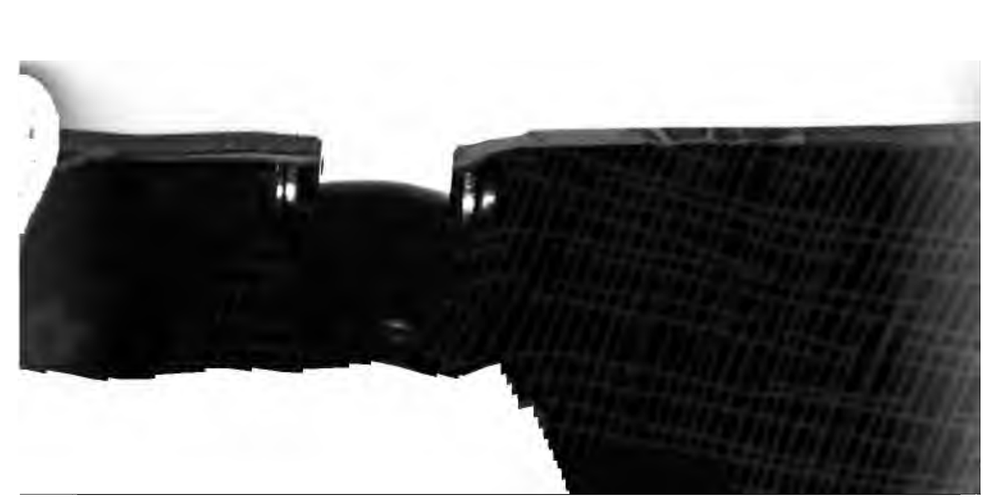






















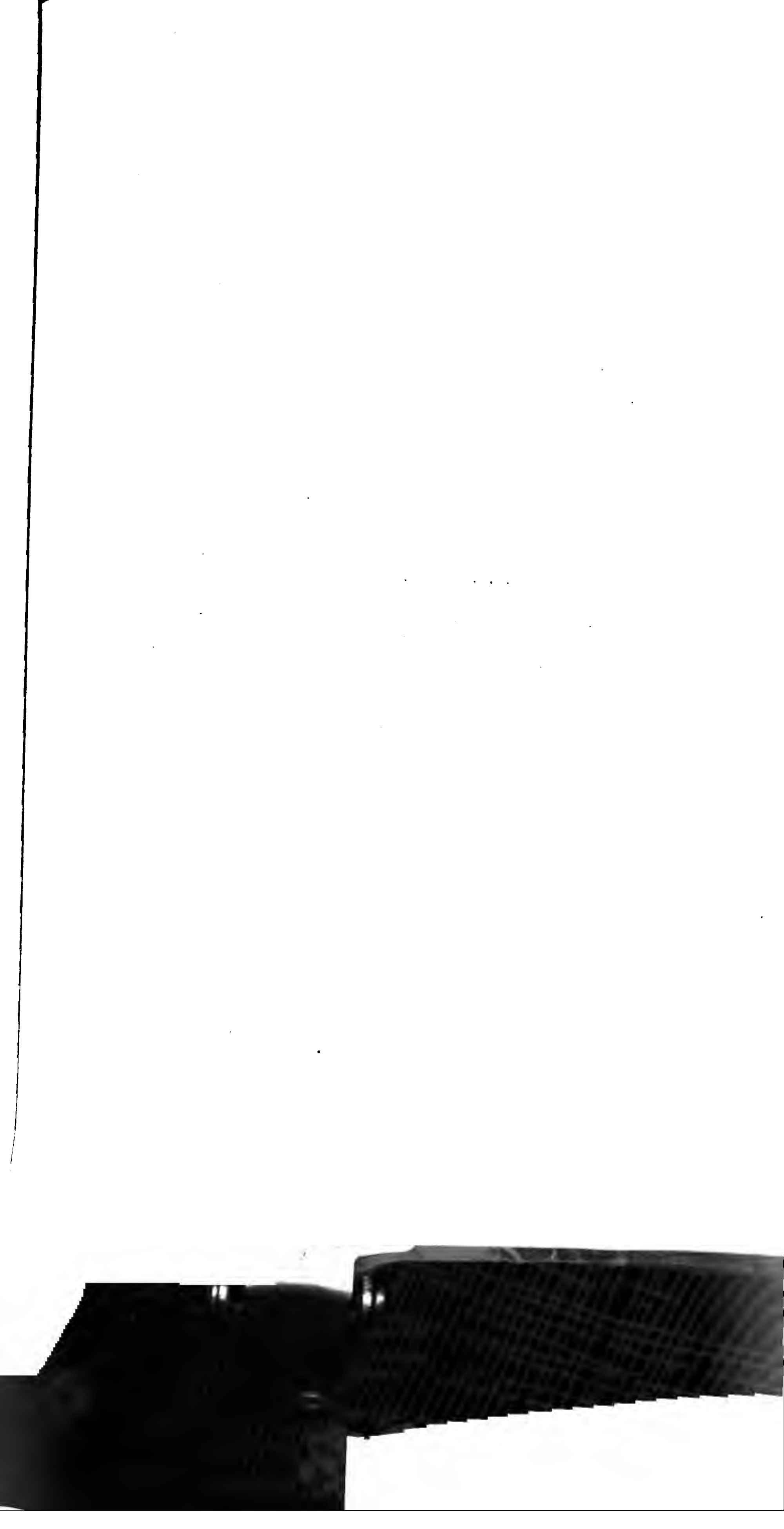












I.

ALLGEMEINER THEIL.

A. Einleitung.

Die organische Chemie oder die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, welche in ihrer Anwendung auf dem Gebiete der Pharmacie in diesem Bande eine eingehende Erörterung finden soll, ist eine unserer jüngsten Wissenschaften, indem ihre Entwickelung fast ausschliesslich diesem Jahrhundert angehört. Zwar kannte man auch in früheren Jahrhunderten eine Anzahl von Verbindungen, welche man nach ihrer Abstammung aus dem Thier- und Pflanzenreiche als organische bezeichnete, jedoch war die Bedeutung, die man jener Bezeichnung zu Grunde legte, eine wesentlich andere, als dies gegenwärtig der Fall ist, wo die fortschreitende Wissenschaft die mannigfachen Unterschiede, welche die älteren Forscher zwischen anorganischen und organischen Körpern aufstellten, als haltlos erwiesen hat.

Die Ansichten, welche die Chemiker am Ende des vorigen und noch am Anfange dieses Jahrhunderts über die Natur der organischen Verbindungen und über die vermeintlichen Unterschiede derselben von den anorganischen Körpern aufstellten, sind ausserordentlich zahlreicher und dabei einander sehr widersprechender Natur. Während z. B. die Einen glaubten, in dem Vorkommen der anorganischen Verbindungen in dem Mineralreiche und in der Abstammung der organischen Körper aus dem Thier- und Pflanzenreiche einen durchgreifenden Unterschied zwischen diesen beiden Körperklassen zu beobachten, suchten Andere, unterscheidende Merkmale zwischen den anorganischen und den organischen Substanzen in der Art und der Anzahl der Elemente zu finden, welche diese Verbindungen zusammensetzen, oder in der einfacheren und complicirteren Bindung und Gruppirung derselben. So verschiedenartig indessen die Ansichten der Chemiker in dieser Beziehung auch waren, und so widersprechend häufig auch die Annahmen derselben in Betreff der vermeintlichen Unterschiede zwischen den anorganischen und den orga-



nischen Verbindungen lauteten, so machte sich doch bei der überwiegenden Mehrzahl der Forscher der damaligen Zeit die Meinung geltend, dass die organischen Körper durch eine besondere, ausschliesslich dem lebenden Organismus innewohnende, räthselhafte Kraft, „die Lebenskraft“ gebildet und zusammengehalten würden. Hielt man auch die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass man diese durch die Lebenskraft erzeugten organischen Verbindungen durch Einwirkung anorganischer Agentien modificiren und dieselben zum Theil umwandeln könne, so galt doch die künstliche Darstellung organischer Substanzen aus anorganischem Materiale, aus den Elementen — die Synthese derselben — für ebenso unerreichbar, als die Nachahmung jener in der lebenden Natur obwaltenden Lebenskraft.

Auf Grundlage letzterer Anschauungen definirte Berzelius noch im Jahre 1827 die organische Chemie als „die Chemie der Pflanzen- und Thiersubstanzen, oder der Körper, die unter dem Einflusse der Lebenskraft gebildet werden“, — eine Definition, welche später nur insofern eine Erweiterung erfuhr, als man den organischen Verbindungen auch noch diejenigen Körper zuzählte, welche aus jenen Pflanzen- und Thiersubstanzen durch chemische Umsetzungen erhalten werden können.

Letztere Ansichten über die Natur der organischen Verbindungen wurden hinfällig, als es Wöhler im Jahre 1828 gelang, den Harnstoff, welcher bis dahin nur als das Ausscheidungsproduct des im thierischen Organismus sich vollziehenden Stoffwechsels bekannt war, ohne Mitwirkung des Organismus, nur aus anorganischem Materiale, und zwar auf rein chemischem Wege, künstlich darzustellen. Da dieser künstliche, ohne jedwede Mitwirkung jener vermeintlichen Lebenskraft erzeugte Harnstoff in allen seinen Eigenschaften genau mit dem Producte übereinstimmte, welches der thierische Organismus durch den Harn ausscheidet, so konnte wohl von einem Unterschiede der Kräfte, welche zur Bildung von anorganischen und zur Erzeugung von organischen Substanzen erforderlich sind, nicht gut mehr die Rede sein.

Nach jener epochemachenden ersten künstlichen Darstellung — Synthese — einer organischen Verbindung ist eine so grosse Zahl organischer Körper, fester sowohl, als auch flüssiger, krystallisirter wie amorpher, aus anorganischen Stoffen künstlich dargestellt worden, dass es wohl keinem Zweifel mehr unterliegt, dass die Verbindungen des Pflanzen- und Thierreichs, ebenso wie die organischen Körper überhaupt nicht allein dieselben Elemente enthalten können, wie die Verbindungen der leblosen Natur, sondern dass auch die organischen Verbindungen denselben Gesetzen gehorchen, welche den Bildungen und Umsetzungen der anorganischen Körper als Grundlage dienen.

Obschon man sich nach jener ersten Synthese bemühte, neue Unterscheidungsmerkmale aufzufinden zwischen den Verbindungen der Mineralchemie, oder den sogenannten anorganischen Stoffen, und den Pflanzen



und Thiersubstanzen, oder den sogenannten organischen Stoffen, so brach sich doch schliesslich die Ansicht vollständig Bahn, dass das anscheinend verschiedene Verhalten, welches die organischen Verbindungen im Vergleiche mit den anorganischen zeigen, nur auf die Natur desjenigen Elementes zurückzuführen ist, als dessen Verbindungen dieselben lediglich zu betrachten sind, nämlich des Kohlenstoffs. Man ist daher übereingekommen, unter Beibehaltung jener althergebrachten Bezeichnung, nur die Verbindungen des Kohlenstoffs zum Gegenstande der organischen Chemie zu machen und letztere somit einfach als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu definiren. Nach dieser modernen Auffassung macht somit die organische Chemie nur einen integrirenden Theil der allgemeinen Chemie aus, welcher bei einem streng systematischen Verfahren innerhalb der letzteren, und zwar naturgemäss beim Kohlenstoff abgehandelt werden müsste. Da jedoch die Zahl der Kohlenstoffverbindungen einestheils im Vergleiche mit den Verbindungen der übrigen Elemente eine ausserordentlich grosse ist, anderentheils die Kenntniss dieser Körper bereits einen solchen Grad von Vollkommenheit erreicht hat, dass sie die der Verbindungen der übrigen Grundstoffe bei Weitem übertrifft, so pflegt man auch gegenwärtig noch im Interesse der Uebersichtlichkeit und zur Erleichterung des Studiums das Gebiet der allgemeinen Chemie in zwei Theile zu theilen, nämlich:

a) einen anorganischen Theil, in welchem der Kohlenstoff selbst, die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen desselben, sowie die übrigen bis jetzt bekannten Elemente und die sich davon ableitenden Verbindungen eine Betrachtung finden (vergl. I. anorg. Th., S. 3), und

b) einen organischen Theil, welcher die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, mit traditioneller Ausnahme des Kohlenstoffs selbst und der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen desselben, die sich von den anorganischen nur gezwungen trennen lassen, umfasst.

Wenn somit die organische Chemie als die Lehre von den Verbindungen des Kohlenstoffs, wie bereits erwähnt, nur einen Theil der allgemeinen Chemie ausmacht, so hat dieselbe naturgemäss Nichts zu thun mit dem Studium der chemischen Vorgänge in dem lebenden Organismus des Thieres oder der Pflanze, oder mit der Erforschung der hierdurch bedingten Lebensprocesse innerhalb desselben. Dieses Studium bildet den Gegenstand der physiologischen Chemie, welche ihrerseits wieder, je nachdem sie sich mit der Verfolgung der chemischen Metamorphosen des Stoffes in dem lebenden Organismus des Thieres oder der Pflanze beschäftigt, in Thierchemie oder Zoochemie, und in Pflanzenchemie oder Phytochemie zerfällt.



B. Allgemeine chemische Beziehungen der organischen Verbindungen.

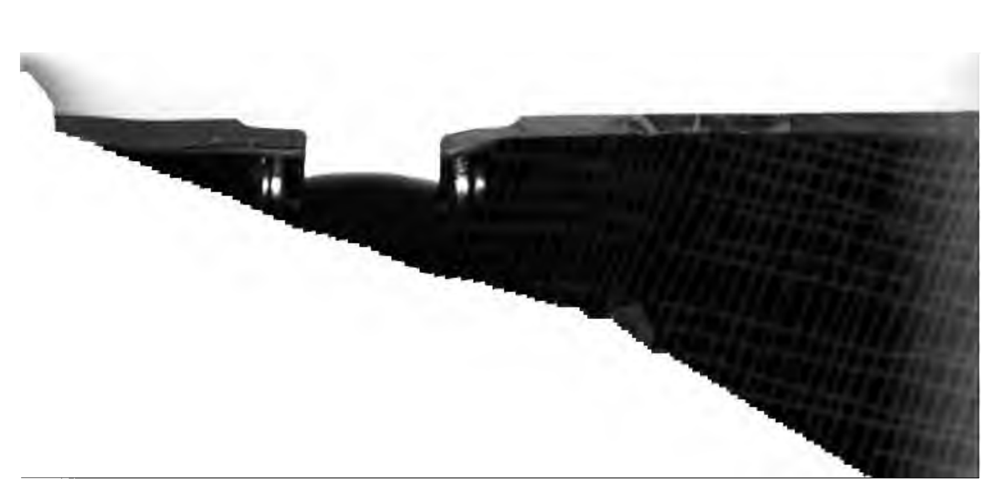
Bestandtheile der organischen Verbindungen.

Der wesentlichste und charakteristischste Bestandtheil aller organischen Verbindungen ist gemäss obiger Definition der Kohlenstoff. Neben Kohlenstoff enthalten alle natürlich vorkommenden, ebenso auch der überwiegend grösste Theil der künstlich dargestellten organischen Verbindungen, als weiteren Bestandtheil Wasserstoff. Viele organische Körper enthalten ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, andere nicht minder zahlreiche auch Stickstoff, und wieder andere auch Schwefel und Phosphor. Da diese sechs Elemente „Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor" besonders in den organischen Verbindungen vorkommen, welche durch den Organismus des Thieres oder der Pflanze gebildet werden, so bezeichnete man dieselben früher als organische Elemente im engeren Sinne. Die fortschreitende Wissenschaft hat jedoch gezeigt, dass nicht allein in den Thier- und Pflanzenstoffen neben jenen sechs Elementen auch noch andere Grundstoffe vorkommen, sondern dass in den auf künstlichem Wege dargestellten organischen Verbindungen sogar ein jedes der bis jetzt bekannten Elemente als integrirender Bestandtheil fungiren kann. Der Begriff der organischen Elemente im engeren Sinne ist somit nach der modernen Anschauungsweise hinfällig geworden.

Setzt sich eine organische Verbindung nur aus zwei Arten von Elementen zusammen, so bezeichnet man dieselbe als eine binäre, sind in derselben dagegen drei, vier oder fünf Arten von Grundstoffen mit einander verbunden, so bezeichnet man sie als ternär, quaternär oder quintär.

Analyse organischer Verbindungen.

Da die überwiegende Mehrzahl der organischen Verbindungen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff besteht, so kann es bei dieser Gleichartigkeit der Elementarbestandtheile kaum überraschen, dass dieselben nur in sehr seltenen Fällen sich durch Reactionen auszeichnen, vermöge deren schon auf qualitativem Wege ihre Natur und Zusammensetzung erkannt werden kann. Behufs Ermittelung der Natur und der Zusammensetzung einer organischen Verbindung bedarf es daher in den meisten Fällen einer vollständigen quantitativen Bestim-



mung der Einzelbestandtheile. Die Methoden der organischen Analyse weichen von denen der Analyse der Mineralsubstanzen mehrfach ab, man hat daher die Methode der quantitativen Bestimmung, besonders des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs, als **organische Elementaranalyse** bezeichnet, da letztere es sich zur Aufgabe macht, die organischen Verbindungen hierbei in diejenigen Elemente zu zerlegen, welche sie zusammensetzen.

Auch bei der Ausführung organischer Analysen hat, ebenso wie bei der der Mineralanalysen, der quantitativen Bestimmung eine genaue qualitative Ermittelung der Einzelbestandtheile vorherzugehen.

Im Nachstehenden mögen nur die allgemeinen Principien, auf denen sowohl die qualitative, als auch die quantitative Analyse organischer Verbindungen basirt, eine kurze Erläuterung finden, ohne dabei auf die Details der betreffenden Methoden, welche den Gegenstand der grösseren Lehrbücher der analytischen Chemie bilden, näher einzugehen.

1. Qualitative Analyse.

a. **Prüfung auf Kohlenstoff.** Der Kohlenstoffgehalt der meisten organischen Verbindungen kennzeichnet sich zunächst dadurch, dass dieselben in Folge dessen brennbar sind. Findet die Verbrennung der organischen Verbindungen bei genügendem Zutritt von Sauerstoff statt, so verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäureanhydrid. Mangelt es dagegen hierbei an Sauerstoff, oder ist die obwaltende Temperatur keine genügend hohe, so ist die Verbrennung nur eine unvollständige und findet in Folge dessen eine Schwärzung durch ausgeschiedene Kohle statt. Letztere Eigenschaften zeigen jedoch nur die nicht flüchtigen organischen Verbindungen, wogegen die flüchtigen oder die gasförmigen organischen Körper beim einfachen Erhitzen keine Schwärzung erleiden. Bei letzteren Verbindungen lässt sich **meist** eine Abscheidung von Kohle herbeiführen, wenn man dieselben durch ein glühendes Rohr leitet.

Mischt man organische Verbindungen mit Kupferoxyd oder mit anderen Substanzen, welche leicht Sauerstoff abgeben (Quecksilberoxyd, chromsaures Blei, chlorsaures Kalium), und erhitzt das Gemenge in einem Glasrohre zum Glühen, so entwickelt sich in Folge des Kohlenstoffgehaltes, ohne Ausnahme, aus denselben Kohlensäureanhydrid, welches leicht als solches durch Einleiten in Kalk- oder Barytwasser erkannt werden kann (vergl. I. anorg. Th., S. 344).

b. **Prüfung auf Wasserstoff.** Der Wasserstoffgehalt der organischen Verbindungen giebt sich stets dadurch zu erkennen, dass dieselben im **vollkommen trocknen Zustande**, beim Glühen mit **trocknem** Kupferoxyd Wasserdämpfe entwickeln, welche sich an den kälteren Theilen der hierbei benutzten Apparate in Tropfen absetzen.

c. **Prüfung auf Sauerstoff.** Der Gehalt an Sauerstoff lässt sich in den überwiegend meisten organischen Verbindungen nicht direct auf qualitativem Wege nachweisen, sondern kann derselbe nur indirect durch die quantitative Bestimmung aller übrigen gleichzeitig vorhandenen Elemente erschlossen werden.

d. **Prüfung auf Stickstoff.** **Einzelne** stickstoffhaltige organische Verbindungen liefern beim Erhitzen oder beim Verbrennen, unter Entwickelung von Ammoniak, den Geruch nach verbranntem Horn. Die Entwickelung von Ammo-

niak tritt in noch stärkerem Maasse auf, wenn man die zu prüfenden stickstoffhaltigen Substanzen, gemischt mit Natronhydrat oder zweckmässiger mit Natronkalk (einem innigen Gemenge von Aetznatron und Calciumhydroxyd, s. S. 11), in einem Reagensglase glüht.

Ist der Stickstoffgehalt der zu prüfenden organischen Substanz nur ein geringer, oder ist der Stickstoff in Gestalt der sogenannten Nitrogruppe: NO^2, darin vorhanden, so weist man denselben in empfindlicherer und sicherer Weise durch folgendes allgemein anwendbare Verfahren nach: Man mischt eine kleine Probe der zu prüfenden organischen Substanz in einem trocknen Reagensglase mit etwas metallischem Kalium oder Natrium und erhitzt das Gemenge zum schwachen Glühen. Nach Vollendung der meist unter schwacher Verpuffung eintretenden Reaction und nach dem vollständigen Verbrennen des angewendeten Kaliums oder Natriums zieht man die Masse mit Wasser aus, filtrirt die Lösung, digerirt dieselbe mit etwas schwefelsaurer Eisenoxydullösung, fügt einige Tropfen Eisenchloridlösung und schliesslich Salzsäure bis zur sauren Reaction zu. Nimmt die Mischung hierbei eine blaue Färbung an, oder scheidet sich aus derselben allmälig ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) ab, so ist hierdurch der Stickstoffgehalt der geprüften Substanz erwiesen.

Letztere Prüfungsmethode basirt auf der Bildung und dem Nachweise von Cyankalium oder Cyannatrium, welche entstehen, wenn stickstoffhaltige, organische Substanzen mit Kalium oder Natrium erhitzt werden.

e. Prüfung auf Schwefel. Ein Gehalt an Schwefel kann in vielen organischen Verbindungen dadurch nachgewiesen werden, dass man dieselben mit etwas schwefelfreiem Aetzkali auf einem Silberbleche oder auf einer Silbermünze erhitzt und schliesslich die Masse mit einem Tropfen Wasser befeuchtet. Bei Anwesenheit von Schwefel erleidet das Silber durch das gebildete Schwefelkalium eine Schwärzung (Schwefelsilber).

In noch sicherer Weise, als durch vorstehende Probe, wird der Schwefel in organischen Verbindungen erkannt, wenn man dieselben je mit der zweifachen Menge von reinem, wasserfreiem, kohlensaurem Natrium und reinem, salpetersaurem Kalium innig mischt und das Gemenge in einem Silbertiegel bis zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs glüht. Die Schmelze, welche bei Anwesenheit von Schwefel schwefelsaures Alkali enthält, ist behufs Nachweis des letzteren alsdann in Wasser zu lösen, die Lösung mit Salzsäure anzusäuren und hierauf mit Chlorbaryum zu prüfen.

f. Prüfung auf Phosphor. Um Phosphor in organischen Verbindungen nachzuweisen, schmilzt man die zu prüfende Substanz, wie bei der Prüfung auf Schwefel, mit kohlensaurem Natrium und salpetersaurem Kalium. Hierbei wird der Phosphor in phosphorsaures Alkali übergeführt, welches in der wässerigen Lösung der Schmelze, nach dem Ansäuern derselben mit Salzsäure, durch die geeigneten Reagentien nachzuweisen ist (vergl. I. anorg. Th., S. 265 und 266).

g. Prüfung auf Chlor, Brom, Jod. Das Chlor, Brom und Jod lässt sich in vielen organischen Verbindungen — den sogenannten Haloidsubstitutionsproducten — nicht ohne Weiteres durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen. Letzteres ist erst dann der Fall, wenn die organische Verbindung in geeigneter Weise zerstört und die Halogene dabei an ein Metall gebunden werden. Zu diesem Behufe mischt man die zu prüfende haloidhaltige organische Verbindung innig mit der acht- bis zehnfachen Menge chlorfreien, gebrannten Marmors oder chlorfreien, wasserfreien, kohlensauren Natriums, und glüht das Gemenge einige Zeit. Der Glührückstand, welcher die Halogene gebunden an Calcium, bezüglich an Natrium enthält, ist in Salpetersäure zu lösen und die filtrirte Lösung alsdann mit salpetersaurem Silber etc. zu prüfen.



Die Anwesenheit von Chlor, Brom oder Jod lässt sich in organischen Verbindungen auch derartig nachweisen, dass man eine Spur derselben mit etwas Kupferoxyd in Berührung bringt, welches sich an der Oese eines Platindrahtes befindet. Führt man alsdann den Platindraht in den Saum einer nicht leuchtenden Flamme ein, so erscheint derselbe vorübergehend blaugrün gefärbt, in Folge der Verflüchtigung von gebildetem Chlor-, Brom- oder Jodkupfer.

h. Prüfung auf andere Elemente. Der Nachweis anderer nicht flüchtiger unorganischer Substanzen geschieht in organischen Verbindungen meist durch Untersuchung des Rückstandes — der Asche —, welcher nach der Zerstörung der organischen Substanz durch Glühen verbleibt. Flüchtige Metalle (Quecksilber, Arsen) lassen sich in organischen Verbindungen nachweisen, indem man letztere in Glasröhren erhitzt oder sie im Sauerstoffstrome in Glasröhren verbrennt. In beiden Fällen setzt sich hierbei das flüchtige Metall, entweder als solches oder in Gestalt seiner Sauerstoffverbindung, an den kälteren Theilen des Glasrohres ab.

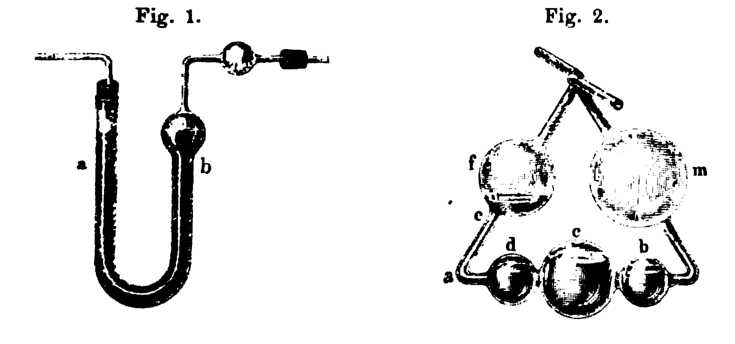
2. Quantitative Analyse.

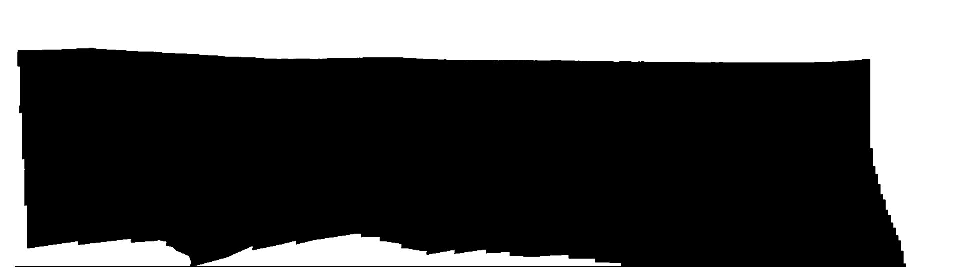
a. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes einer organischen Verbindung wird immer gleichzeitig in einer Operation ausgeführt. Zu diesem Zwecke verbrennt man in geeigneter Weise eine genau abgewogene Menge des Untersuchungsobjectes (0,3 bis 0,4 g), und führt hierdurch sämmtlichen Kohlenstoff in Kohlensäureanhydrid: CO^2, sämmtlichen Wasserstoff in Wasser: H^2O, über. Jedes dieser beiden Verbrennungsproducte wird alsdann in geeigneten, zuvor genau gewogenen Apparaten aufgefangen, gewogen und schliesslich aus den auf diese Weise ermittelten Gewichtsmengen von Kohlensäureanhydrid und Wasser die des Kohlenstoffs und Wasserstoffs selbst berechnet.

Als Verbrennungsmittel wendet man bei der Elementaranalyse gewöhnlich Kupferoxyd an, welches bei Glühhitze leicht Sauerstoff abgiebt und in Folge dessen den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Substanzen zu Kohlensäureanhydrid und Wasser oxydirt. Enthält die zu analysirende organische Verbindung Chlor, Brom, Jod, Schwefel oder Phosphor, so benutzt man als Verbrennungsmittel an Stelle von Kupferoxyd chromsaures Blei.

Zur Aufnahme des bei der Verbrennung gebildeten Wassers dient ein mit geglühtem, porösem Chlorcalcium gefülltes Rohr — Chlorcalciumrohr —, welches gewöhnlich die durch Fig. 1 illustrirte Form besitzt. Zur Absorption des erzeugten Kohlensäureanhydrids findet starke Kalilauge, die sich meist in einem Liebig'schen Kugelapparate (Fig. 2) befindet, Verwendung.

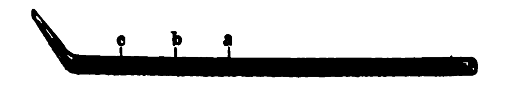
Fig. 1. Fig. 2.





Die Verbrennung selbst gelangt in einem Rohre von schwer schmelzbarem Glase — Verbrennungsrohre —, welches eine Länge von 60 bis 70 cm, eine Weite von etwa 1,5 cm, und die durch Fig. 3 veranschaulichte Form hat, zur Ausführung.

Fig. 3.

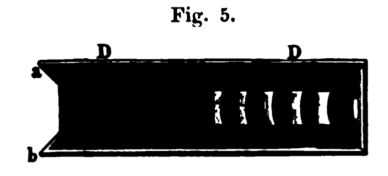


Behufs Analyse einer organischen Substanz füllt man das vollkommen trockne Verbrennungsrohr zunächst bis *c* (Fig. 3) mit einer etwa 10 cm langen Schicht von gekörntem, frisch ausgeglühtem und im Exsiccator erkaltetem Kupferoxyde, schüttet alsdann auf diese Schicht bis *b* ein inniges, in einem Mörser bereitetes Gemisch der zu analysirenden, genau abgewogenen organischen Substanz mit trocknem, gepulvertem Kupferoxyde, hierauf folgt bis *a* das Kupferoxyd, welches zum Ausspülen des zur Mischung benutzten Mörsers diente, und schliesslich wird der Rest des Rohres, bis etwa 5 cm von der Mündung desselben, noch mit trocknem, gekörntem Kupferoxyde angefüllt. Nachdem weiter das Rohr mit einem Stopfen frisch ausgeglühten Asbestes lose verschlossen ist, passt man mittelst eines Kautschukstopfens den genau gewogenen Chlorcalciumapparat (Fig. 1) in die Mündung des Verbrennungsrohres ein, verbindet letzteren mittelst eines Kautschukrohres mit dem ebenfalls genau gewogenen, mit starker Kalilauge zum Theil gefüllten Kugelapparate (Fig. 2), und diesen noch mit einem gewogenen U-förmigen, mit geschmolzenem Aetzkali gefüllten Rohre (Fig. 4). Letzteres Rohr soll die geringen Mengen von Wasserdampf aufnehmen, welche mit der aus dem Verbrennungsrohre und den Absorptionsapparaten entweichenden Luft aus der Kalilauge entweichen. Dasselbe wird daher mit dem Kugelapparate zusammen gewogen und die beiderseitige Gewichtszunahme nach Beendigung der Verbrennung als Kohlensäureanhydrid in Rechnung gebracht.

Fig. 4.

Das in der angegebenen Weise hergerichtete Verbrennungsrohr wird alsdann in einem besonders construirten, durch Kohlen (Fig. 5) oder durch Gas (Fig. 6) zu heizenden Ofen, von vorn nach hinten zu fortschreitend, bis zum schwachen Glühen erhitzt. Das Ende der Verbrennung erkennt man, nachdem die ganze Röhre einige Zeit zum Glühen erhitzt worden war, daran, dass keine Gasblasen mehr in den Kugelapparat eintreten, sondern die darin befindliche Kalilauge anfängt zurückzusteigen. Ist die Verbrennung beendigt, so bricht man die hintere Spitze des Verbrennungsrohres ab und saugt einige Minuten lang trockne, kohlensäurefreie Luft durch den Apparat, um das in dem Verbrennungsrohre noch zurückgebliebene Kohlensäureanhydrid in die Absorptionsapparate überzuführen. Die Analyse ist alsdann beendigt, und hat man nur den Chlorcalciumapparat und die Kaliapparate von Neuem zu wägen, um aus der Gewichtszunahme das gebildete Wasser und Kohlensäureanhydrid und hieraus durch Rechnung den Wasserstoff und Kohlenstoff selbst zu ermitteln.

Fig. 5.



Bei der Analyse schwer verbrennlicher, sehr kohlenstoffreicher organischer Substanzen ist es häufig erforderlich, dass am Schlusse der Operation zur voll-



ständigen Verbı
wird.



Flüssige org
chen ab (s. I. a
derselben abgeb
letztere in etwa
mit Kupferoxyd
Substanzen.

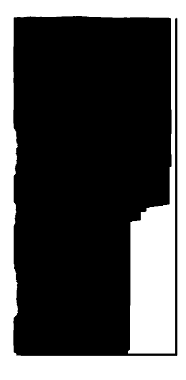
Bei der An
des Verbrennun
oder Kupferdral
Oxyde des Stick

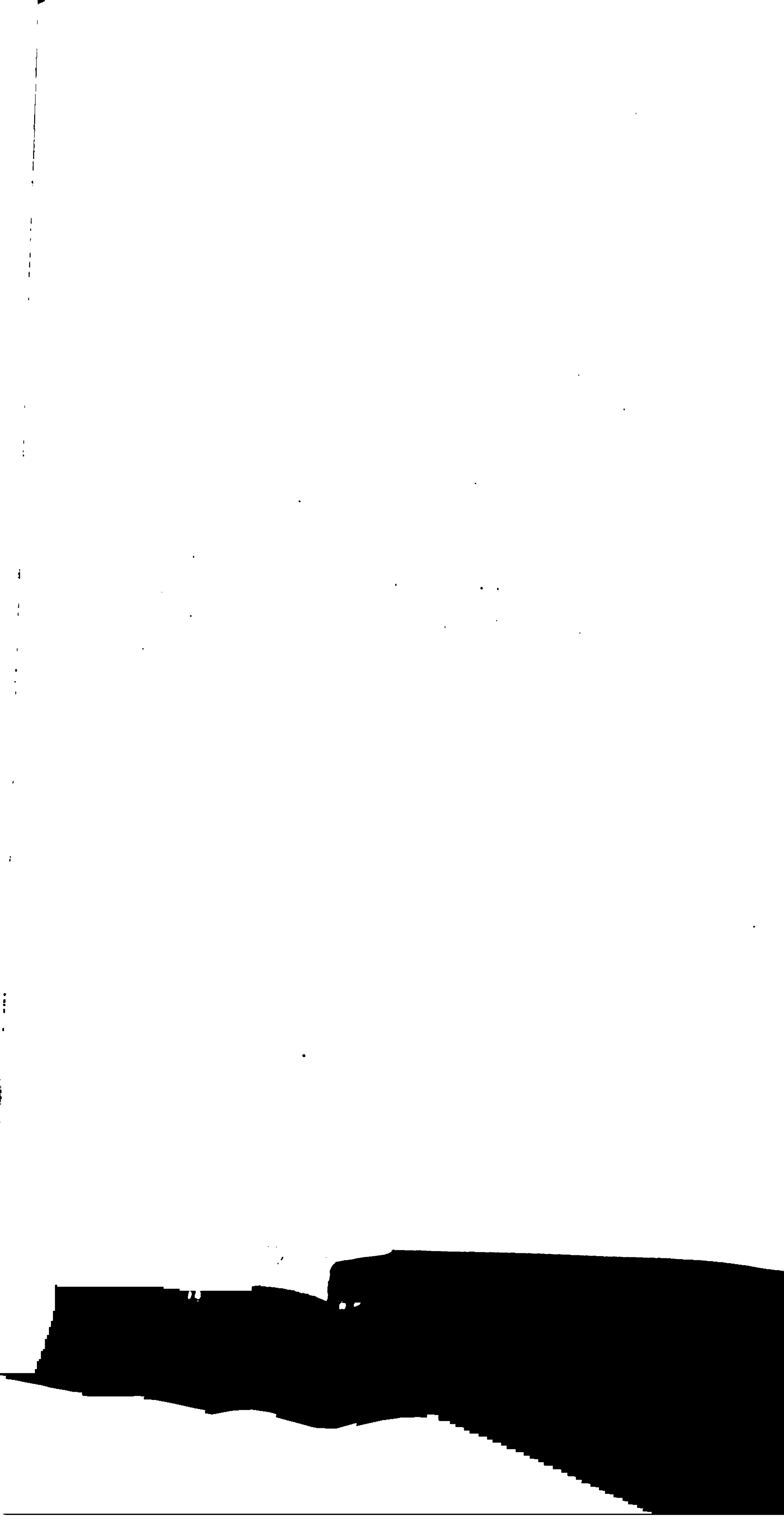
An Stelle d
analyse, welche
häufig ein ande
zu analysirende
Sauerstoffstrom
nungsmethode,
jedoch die Leh

b. Bestin
Stickstoffs in
Entweder schei
als solchen, d.
net aus letzter
thode —, ode
auf gewichts-
menge desselb
erstere Verfahr
während das z
namentlich bei
in Verbindung
enthalten.

α.

Um den S
überzuführen





I.

ALLGEMEINER THEIL.

A. Einleitung.

Die organische Chemie oder die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, welche in ihrer Anwendung auf dem Gebiete der Pharmacie in diesem Bande eine eingehende Erörterung finden soll, ist eine unserer jüngsten Wissenschaften, indem ihre Entwickelung fast ausschliesslich diesem Jahrhundert angehört. Zwar kannte man auch in früheren Jahrhunderten eine Anzahl von Verbindungen, welche man nach ihrer Abstammung aus dem Thier- und Pflanzenreiche als organische bezeichnete, jedoch war die Bedeutung, die man jener Bezeichnung zu Grunde legte, eine wesentlich andere, als dies gegenwärtig der Fall ist, wo die fortschreitende Wissenschaft die mannigfachen Unterschiede, welche die älteren Forscher zwischen anorganischen und organischen Körpern aufstellten, als haltlos erwiesen hat.

Die Ansichten, welche die Chemiker am Ende des vorigen und noch am Anfange dieses Jahrhunderts über die Natur der organischen Verbindungen und über die vermeintlichen Unterschiede derselben von den anorganischen Körpern aufstellten, sind ausserordentlich zahlreicher und dabei einander sehr widersprechender Natur. Während z. B. die Einen glaubten, in dem Vorkommen der anorganischen Verbindungen in dem Mineralreiche und in der Abstammung der organischen Körper aus dem Thier- und Pflanzenreiche einen durchgreifenden Unterschied zwischen diesen beiden Körperklassen zu beobachten, suchten Andere, unterscheidende Merkmale zwischen den anorganischen und den organischen Substanzen in der Art und der Anzahl der Elemente zu finden, welche diese Verbindungen zusammensetzen, oder in der einfacheren und complicirteren Bindung und Gruppirung derselben. So verschiedenartig indessen die Ansichten der Chemiker in dieser Beziehung auch waren, und so widersprechend häufig auch die Annahmen derselben in Betreff der vermeintlichen Unterschiede zwischen den anorganischen und den orga-

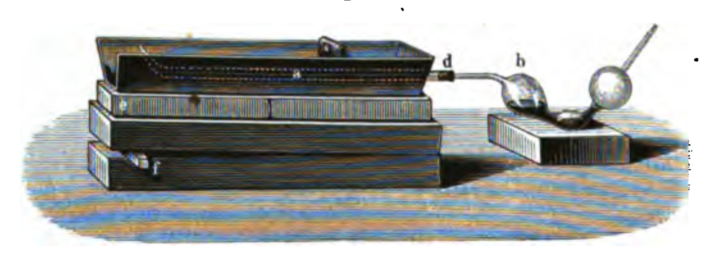
in Platin übergeführt (vergl. I. anorg. Th., S. 217), und aus diesem der Stickstoff berechnet:

$$\underset{(197{,}4)}{\mathrm{Pt}} : \underset{(28)}{2\,\mathrm{N}} = \text{gef. Menge Pt} : x$$

An Stelle dieses gewichtsanalytischen Verfahrens der Bestimmung des Ammoniaks kann auch die Methode der maassanalytischen Bestimmung (s. I. anorg. Th., S. 217) zur Anwendung gelangen. In letzterem Falle fängt man das ent-



Fig. 10.



wickelte Ammoniak in 20 ccm Normalschwefelsäure auf, welche man in den Kugelapparat einfliessen lässt, titrirt die nicht gesättigte Säure mittelst Normalbarytwasser zurück, findet so aus der Differenz die zur Neutralisation des entwickelten Ammoniaks wirklich erforderlich gewesene Menge an Normalschwefelsäure und hieraus leicht letzteres selbst, bezüglich die demselben entsprechende Menge Stickstoff.

c. **Bestimmung des Schwefels und Phosphors.** Um den Gehalt an Schwefel oder an Phosphor in organischen Verbindungen quantitativ zu bestimmen, schmilzt man eine abgewogene Menge derselben, entsprechend der qualitativen Prüfung (s. S. 6), mit kohlensaurem Natrium und salpetersaurem Kalium, und bestimmt in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze die gebildete Schwefelsäure, bezüglich die erzeugte Phosphorsäure nach den gewöhnlichen Methoden der quantitativen Analyse (s. I. anorg. Th., S. 115 u. 266).

An Stelle obigen Schmelzverfahrens wendet man auch häufig zur quantitativen Bestimmung von Schwefel oder Phosphor die Methode der Oxydation mittelst starker Salpetersäure an. Zu diesem Zwecke erhitzt man die zu analysirende Substanz in zugeschmolzenen, starkwandigen Glasröhren mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,50 längere Zeit auf 180 bis 200° und führt hierdurch den Schwefel in Schwefelsäure, den Phosphor in Phosphorsäure über.

d. **Bestimmung von Chlor, Brom, Jod.** Die quantitative Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen wird entweder entsprechend dem qualitativen Nachweise derselben (Glühen mit Aetzkalk oder mit kohlensaurem Natrium) zur Ausführung gebracht, oder man erhitzt eine abgewogene Menge des Untersuchungsobjectes in starkwandigen, zugeschmolzenen Glasröhren mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,50 unter Zusatz von salpetersaurem Silber, und bringt das gebildete Chlor-, Brom- oder Jodsilber alsdann zur Wägung.

e. **Bestimmung des Sauerstoffs.** Der Sauerstoffgehalt der organischen Verbindungen wird auf indirectem Wege bestimmt, indem man die in 100 Gewichtstheilen der zu analysirenden Substanz enthaltenen Mengen aller anderen Elemente bestimmt und alsdann das an 100 Fehlende als Sauerstoff in Rechnung bringt.



Ableitung der Formeln organischer Verbindungen aus den Resultaten der Analysen.

Behufs Ableitung der Formel berechnet man die durch die Elementaranalyse ermittelten Zahlen zunächst auf 100 Theile und aus diesen Procentzahlen alsdann das Verhältniss, in welchem die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoffatome etc. zu einander in der analysirten Verbindung stehen. Zu letzterem Zwecke dividirt man die ermittelten Procentzahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, reducirt die hierbei sich ergebenden Quotienten auf möglichst einfache ganze Zahlen und gelangt auf diese Weise zu einer Formel, welche die atomistischen Verhältnisse des analysirten Körpers angiebt.

Hat man z. B. bei der Analyse der Essigsäure in Procenten gefunden:

Kohlenstoff:	39,80
Wasserstoff:	6,80
Sauerstoff:	53,40
	100,00

so ergeben sich die Quotienten: $\frac{39,80}{12} = 3,317$; $\frac{6,80}{1} = 6,80$ und $\frac{53,40}{16} = 3,337$, und aus letzteren die Verhältnisszahlen 1 : 2,05 : 1,006, oder in ganzen Zahlen mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Versuchsfehler 1 : 2 : 1. Die atomistische Verhältnissformel der Essigsäure lautet somit in einfachster Form: CH^2O.

Die auf diese Weise ermittelte Formel giebt jedoch nur das einfachste atomistische Verhältniss an, in welchem der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit einander in der Essigsäure verbunden ist, sie lässt es aber unentschieden, ob dieses einfachste Verhältniss auch thatsächlich der Moleculargrösse der Essigsäure entspricht, da auch Verbindungen von der Formel $C^2H^4O^2$, $C^3H^6O^3$, $C^4H^8O^4$ etc. nicht nur die gleiche procentische Zusammensetzung haben, wie der Körper von der Formel CH^2O^2, sondern auch dem gleichen atomistischen Verhältnisse von 1 : 2 : 1 entsprechen. Die Analyse lässt somit eine Wahl zwischen einer grösseren Anzahl von Formeln, welche das gleiche atomistische Verhältniss ausdrücken.

Die chemischen Formeln organischer Verbindungen sollen jedoch nicht nur der Ausdruck sein der procentischen Zusammensetzung und des einfachsten Atomverhältnisses, sondern sie sollen gleichzeitig auch angeben, entsprechend den Formeln der anorganischen, zusammengesetzten Körper, welche atomistische Zusammensetzung ein **Molecül** derselben besitzt. Es ist also mit der Ermittelung der procentischen Zusammensetzung einer organischen Verbindung und des dadurch bedingten Atomverhältnisses innerhalb derselben die Aufgabe der Analyse noch nicht

abgeschlossen, die eigentliche Formel — die atomistische Molecularformel — der analysirten Verbindung mithin noch nicht ermittelt, sondern es bedarf hierzu noch der Erforschung der Moleculargrösse, d. h. der Ausmittelung der relativen Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- oder Stickstoffatomen, welche in einem Molecüle der analysirten Verbindung enthalten sind. Um die Moleculargrösse einer organischen Verbindung zu ermitteln, kann man sich, je nach dem chemischen Charakter derselben, verschiedener Wege bedienen. Ist der analysirte Körper z. B. eine Säure, so verwandelt man dieselbe in ein Salz, unterwirft letzteres der Analyse und berechnet aus den hierbei ermittelten Zahlen die Molecularformel.

Hat z. B. das Silbersalz der Essigsäure bei der Analyse folgende procentische Zusammensetzung ergeben:

Kohlenstoff:	14,3
Wasserstoff:	1,9
Silber:	64,7
Sauerstoff:	19,1
	100,00

so berechnen sich hieraus die Quotienten $\frac{14,3}{12} = 1,192$; $\frac{1,9}{1} = 1,90$; $\frac{64,7}{108} = 0,599$ und $\frac{19,1}{16} = 1,194$ und aus letzteren die Atomverhältnisszahlen 1,192 : 1,90 : 0,599 : 1,194, oder in ganzen Zahlen mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Versuchsfehler, als 2 : 3 : 1 : 2. Die einfachste Molecularformel für das essigsaure Silber ist somit $C^2H^3AgO^2$, die der Essigsäure also $C^2H^4O^2$, d. h. das Doppelte der oben ermittelten Formel. Da sich letztere Formel auch durch die Analyse anderer Abkömmlinge der Essigsäure bestätigt hat, so nimmt man dieselbe gegenwärtig als die Molecularformel der Essigsäure an.

In ähnlicher Weise ermittelt man auch die Molecularformeln organischer Basen, indem man dieselben sowohl für sich, als auch in Gestalt ihrer neutralen Salze oder ihrer Platindoppelsalze der Analyse unterwirft. Bei indifferenten organischen Körpern, d. h. bei solchen, die weder saure, noch basische Eigenschaften besitzen, sucht man die Molecularformel dadurch festzustellen, dass man ihre Halogensubstitutionsproducte (Abkömmlinge, in denen der ursprünglich vorhandene Wasserstoff theilweise durch Halogene ersetzt ist) der Analyse unterwirft, oder dass man dieselben in Verbindungen von bekannter Molecularformel zerlegt.

Bei flüchtigen organischen Verbindungen endlich bedient man sich zur Ermittelung der Molecularformel der Bestimmung des specifischen Gewichtes derselben in Dampfform — der Bestimmung der Dampfdichte —. Letztere Methode basirt auf dem Avogadro'schen oder Ampère'schen Gesetze, nach welchem die Molecüle dampfförmiger



Körper unter gleichen physikalischen Verhältnissen einen gleiche
einnehmen, oder die Molecularvolume derselben gleich gross sin
nun das Molecularvolum dampfförmiger Körper = 2 ist, d. h. der
welchen die Molecüle in Dampfform einnehmen, gleich dem von 2 At
Wasserstoff ist (vergl. I. anorg. Th., S. 60 bis 63), so braucht man
bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes einer flüchtigen Ver
dung in Dampfform ermittelte Verhältnisszahl (H = 1) nur mit 2
multipliciren, um das Moleculargewicht derselben zu finden.

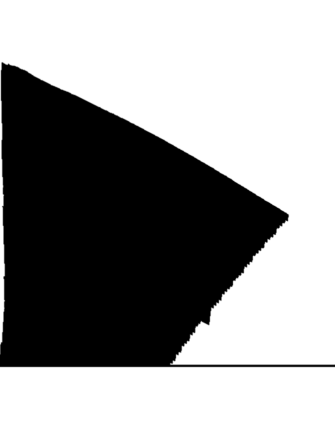
Hat man z. B. das specif. Gewicht des Benzoldampfes als 39,1 (H = 1)
gefunden, d. h. ermittelt, dass derselbe unter gleichen physikalischen
Bedingungen 39,1 mal schwerer ist, als ein gleiches Volum Wasserstoff,
so beträgt das Moleculargewicht dieser Verbindung $2 \times 39,1 = 78,2$.
Kennt man nun durch die Elementaranalyse die procentische Zusammen-
setzung des Benzols, so lässt sich auch leicht berechnen, wie viel Koh-
lenstoff und Wasserstoff in 78,2 Gewichtstheilen desselben enthalten ist.
Hat man z. B. ermittelt, dass in 100 Thln. Benzol enthalten sind:

Kohlenstoff: 92,3
Wasserstoff: 7,7
100,0

so enthalten 78,2 Thle. Benzol: $\frac{92,3 \times 78,2}{100} = 72,18$ Thle. Kohlen-
stoff und $\frac{7,7 \times 78,2}{100} = 6,02$ Thle. Wasserstoff. Aus letzteren Zahlen
ergeben sich die Quotienten $\frac{72,16}{12} = 6,013$ und $\frac{6,02}{1} = 6,02$, welche
zu der Molecularformel C^6H^6 führen.

Die Bestimmung der Dampfdichte wird nach zwei verschiedenen
Methoden zur Ausführung gebracht. Nach der einen ermittelt man das
Gewicht des Dampfes, welcher in einem Glasgefässe von bekanntem In-
halte enthalten ist (Dumas'sche Methode), nach der anderen misst man
das Volum des Dampfes, welches eine bestimmte Gewichtsmenge der zu
bestimmenden Substanz in Dampfform einnimmt (Methoden von Gay-
Lussac, Hofmann, V. Meyer). Das specif. Gewicht in Dampfform
— die Dampfdichte — ergiebt sich alsdann, indem man durch Rech-
nung oder durch den Versuch das Gewicht eines gleichen Volums W
serstoff unter demselben Drucke und bei der gleichen Temperatu
mittelt und ersteres Gewicht durch letzteres dividirt.

Ueber die Einzelheiten der Methoden der Dampfdichtebe
sind die Lehrbücher der Physik etc. zu befragen.



Empirische Formeln, rationelle Formeln, Constitutionsformeln.

Hat man in vorstehender Weise durch die Analyse etc. die Molecularformel einer organischen Verbindung ermittelt, so ist die einfachste Schreibweise derselben die, dass man die Symbole der darin enthaltenen Elemente und die Atomanzahl der letzteren ohne weitere Trennung neben einander setzt, z. B.

C^2H^6O Aethylalkohol
C^2H^4O Acetaldehyd
$C^2H^4O^2$ Essigsäure
$C^4H^8O^2$ Essigäther etc.

Solche Molecularformeln, welche wie die vorstehenden einerseits nur die procentische Zusammensetzung ausdrücken, andererseits lediglich angeben, welche Elemente und in welcher Atomanzahl ein jedes in einem Molecüle der betreffenden Verbindung enthalten ist, bezeichnet man als empirische Molecularformeln. Derartige empirische Formeln geben jedoch weder einen Aufschluss über die chemische Natur der betreffenden Verbindungen, noch über die Art der Bindung der einzelnen Atome innerhalb derselben.

Bei dem näheren Studium der grossen Zahl von organischen Verbindungen stellt sich jedoch häufig die Nothwendigkeit der Aufstellung von Formeln heraus, welche uns eine Vorstellung ermöglichen über die chemische Natur der organischen Substanzen, und welche hierdurch eine Reihe von Erscheinungen zu erklären im Stande sind, über die die empirischen Formeln keinen Aufschluss liefern. Zu letzterem Zwecke dienen die rationellen Formeln. Dieselben sollen ausdrücken, in welcher Beziehung der betreffende Körper zu anderen Verbindungen steht, gleichzeitig aber auch die Umsetzungen und Metamorphosen veranschaulichen, die die Verbindungen bei der Einwirkung chemischer Agentien erleiden. Um dies zu erreichen, bemüht man sich, die betreffenden Formeln derartig zu schreiben, dass schon aus der Gruppirung der Atome innerhalb derselben hervorgeht, welche Atome einerseits mit besonderer Leichtigkeit gegen andere Elemente oder gegen andere Atomgruppen ausgetauscht — substituirt — werden können, und welche Atomgruppen andererseits bei den Umsetzungen als Reste oder Radicale (vergl. Radicaltheorie) unangegriffen bleiben. Ein Beispiel mag das Verhältniss der rationellen Formeln zu den empirischen erläutern.

Die Essigsäure, deren empirische Molecularformel, wie oben erörtert, $C^2H^4O^2$ ist, wird durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd in essigsaures Kalium: $C^2H^3KO^2$, verwandelt, es wird somit bei dieser Reaction nur ein Atom Wasserstoff durch Kalium ersetzt, während der Atomcomplex $C^2H^3O^2$



unangegriffen bleibt. Die rationelle, diesen Vorgang veranschaulichende Formel der Essigsäure würde somit lauten:

$$C^2H^3O^2 . H.$$

Wirkt auf Essigsäure Phosphorpentachlorid ein, so entsteht Acetylchlorid: C^2H^3OCl, indem ein Atom Sauerstoff und gleichzeitig ein Atom Wasserstoff in Gestalt der einwerthigen Gruppe OH (Hydroxylgruppe) austritt und letztere durch ein Atom Chlor ersetzt wird. Bei letzterer Reaction bleibt mithin der Atomcomplex C^2H^3O unverändert, und würde hiernach für die Essigsäure sich die rationelle Formel:

$$C^2H^3O . OH$$

ergeben.

Berücksichtigt man ferner die Entstehung der Essigsäure aus dem Acetaldehyd: C^2H^4O, so würde sich aus diesem Oxydationsvorgange als dritte rationelle Formel der Ausdruck:

$$C^2H^4O . O$$

ableiten.

Aus vorstehenden Betrachtungen ergiebt sich somit, dass für die Essigsäure, entsprechend den verschiedenen Umsetzungsarten und den verschiedenen Atomcomplexen, welche dabei unangegriffen bleiben, auch verschiedene rationelle Formeln aufgestellt werden können. Da ähnliche Verhältnisse auch bei den meisten organischen Substanzen obwalten, so findet hierdurch auch der Umstand eine Erklärung, dass im Laufe der Zeit von verschiedenen Chemikern für ein und dieselbe organische Verbindung verschiedene rationelle Formeln aufgestellt wurden, um so mehr, als häufig eine rationelle Formel nicht ausreichend ist, um alle Umsetzungen und Reactionen eines Körpers gleichzeitig zum Ausdruck zu bringen. In solchen Fällen pflegt man für den gewöhnlichen Gebrauch diejenige rationelle Formel auszuwählen, welche die charakteristischsten Umsetzungen und die meisten Analogien mit anderen Verbindungen ausdrückt.

Da die rationellen Formeln nur Umsetzungs- oder Reactionsformeln unter Zugrundelegung verschiedener Radicale sind, so veranschaulichen sie auch nur die verschiedenen Umsetzungen der Körper und ermöglichen hierdurch nur einen Vergleich mit der chemischen Natur anderer Verbindungen, dagegen geben die rationellen Formeln keinen Aufschluss über die Lagerung und Anordnung der Elementaratome innerhalb des Molecüls der betreffenden Verbindung, oder mit anderen Worten über die Constitution oder Structur derselben. Letzteres ist der Zweck der Constitutions- oder Structurformeln.

Um für eine organische Verbindung ausser der empirischen und der rationellen Formel auch eine Constitutions- oder Structurformel zu ermitteln, bedarf es nicht allein des eingehendsten Studiums tief eingreifender Umsetzungen, sondern auch der Synthese derselben, d. h. des Auf-

baues der organischen Verbindungen aus einfacheren Körpern, bezüglich aus den Elementen. Da die Erlangung derartig eingehender Kenntnisse organischer Verbindungen häufig mit überaus grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, so kann es nicht überraschen, dass bisher nur für einen verhältnissmässig kleinen Theil der organischen Substanzen auf der Basis exacter Beobachtungen Structurformeln aufgestellt werden konnten, dass für eine ungleich grössere Zahl von organischen Körpern dagegen dieses Ziel, als die wichtigste Aufgabe der wissenschaftlichen Chemie, noch nicht erreicht ist und kaum innerhalb der nächsten Zeit wohl erreicht werden dürfte.

Wie im Vorstehenden erörtert wurde, ergiebt sich durch die Resultate der Analyse als empirische Formel für die Essigsäure der Ausdruck:

$$C^2H^4O^2,$$

aus welchem auf Grundlage der hauptsächlichsten Umsetzungen sich die rationelle Formel:

$$C^2H^3O \,.\, OH \text{ oder } \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ableitet. Eingehende Untersuchungen des Verhaltens der Essigsäure gegen Agentien, sowie die Synthese derselben, führen weiter zu der gegenwärtig allgemein angenommenen Constitutions- oder Structurformel:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \,.\, OH, \end{matrix}$$

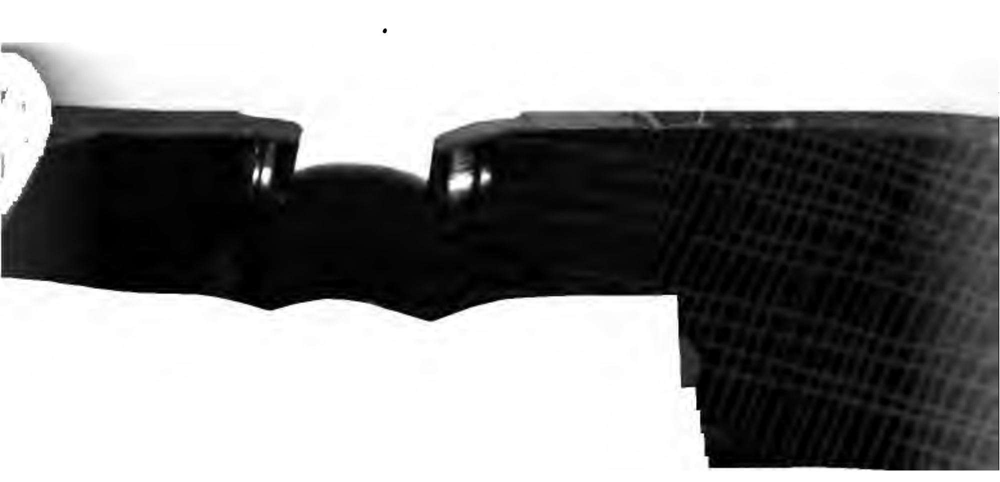
welche nicht allein alle bekannten Umsetzungen der Essigsäure in vollkommener Weise erklärt, sondern welche gleichzeitig auch, indem sie ein Bild liefert von der Anordnung der Elementaratome innerhalb des Molecüls derselben, hierdurch einen befriedigenden Aufschluss darüber giebt, dass die verschiedenen Atome ein und desselben Elementes in ein und derselben Verbindung ein verschiedenes chemisches Verhalten zeigen.

Dass letzteres bei der Essigsäure, entsprechend obiger Structurformel, der Fall ist, mögen nachstehende Erörterungen zeigen.

Neutralisirt man die Essigsäure mit Kaliumhydroxyd, so wird, wie bereits oben erwähnt, nur ein Atom Wasserstoff durch Kalium ersetzt, während die übrigen drei Wasserstoffatome unverändert bleiben:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Essigsaures Kalium}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Der umgekehrte Fall tritt ein bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure. Hierbei werden drei Atome Wasserstoff leicht durch Chlor ersetzt, dagegen gelingt es nicht, das vierte Wasserstoffatom durch Chlor zu substituiren:



$$C^2H^4O^2 + 6\,Cl = C^2HCl^3O^2 + 3\,HCl$$

Essigsäure — Chlor — Trichloressigsäure — Chlorwasserstoff

Dieses vierte, bei der Chlorirung der Essigsäure unverändert bleibende Wasserstoffatom ist dasselbe, welches bei der Neutralisation der Essigsäure einzig und allein durch Metall ersetzt wird. Bringt man nämlich die entstandene Trichloressigsäure mit Kaliumhydroxyd zusammen, so wird dieses vierte, noch in derselben vorhandene Wasserstoffatom mit der nämlichen Leichtigkeit durch Kalium ersetzt, wie in der ursprünglichen Essigsäure. Wird ferner das auf dem Wege der Salzbildung erzeugte trichloressigsaure Kalium: $C^2Cl^3KO^2$, mittelst Kaliumamalgam der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffes unterworfen, so wird das Kaliumsalz der Essigsäure regenerirt, und zwar stimmt das auf letzterem Wege gewonnene Salz in jeder Beziehung mit dem überein, welches durch directe Neutralisation der Essigsäure mittelst Kaliumhydroxyd erhalten wird.

Aus diesen Umsetzungen der Essigsäure geht hervor, dass drei von den vorhandenen vier Wasserstoffatomen ein gleiches Verhalten zeigen, das vierte sich dagegen wesentlich davon unterscheidet. Diese eigenthümliche Erscheinung findet eine Erklärung durch das Verhalten der Essigsäure gegen Phosphorpentachlorid. Letzteres führt die Essigsäure, wie bereits oben erörtert, unter Austritt der Gruppe OH und Eintritt von einem Atom Chlor in Acetylchlorid über:

$$C^2H^4O^2 + PCl^5 = C^2H^3OCl + POCl^3 + HCl$$

Essigsäure — Phosphorpentachlorid — Acetylchlorid — Phosphoroxychlorid — Chlorwasserstoff

Da von den drei Atomen Wasserstoff, welche in dem Acetylchlorid noch enthalten sind, kein einziges auf dem Wege der Salzbildung durch Metall ersetzt werden kann, so muss das hierdurch charakterisirte Wasserstoffatom in Gestalt der Gruppe OH bei jener Umwandlung ausgetreten sein. Hieraus ergiebt sich alsdann ohne Weiteres, dass das eine Wasserstoffatom der Essigsäure, welches, zum Unterschiede von den übrigen drei, leicht durch Metall ersetzt werden kann, nicht direct an ein Kohlenstoffatom, sondern an ein Sauerstoffatom gebunden ist, und letzteres erst wieder mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht. Für die übrigen drei, in ihrem Verhalten durchaus gleichartigen Wasserstoffatome, wird es hierdurch mehr als wahrscheinlich, dass dieselben nicht mit Sauerstoff, sondern direct mit Kohlenstoff, und zwar nur mit einem Kohlenstoffatome in Verbindung stehen können. Letztere Annahme hat sowohl durch zahlreiche Umsetzungen der Essigsäure, als auch durch die Synthese derselben aus einfacheren, ihrer Constitution nach bekannten Verbindungen, eine vollkommene Bestätigung gefunden. In ähnlicher Weise ist der Nachweis geliefert worden, dass von den zwei Sauerstoffatomen, welche in der Essigsäure enthalten sind, das eine durch die beiden in ihm vorhandenen Affinitätseinheiten an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wogegen das andere mit letzterem nur durch eine Affinitätseinheit in Ver-



bindung steht, während die zweite Affinitätseinheit desselben zur Bindung des einen durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatoms dient. Alle diese Lagerungsverhältnisse finden für die Essigsäure in der Structurformel:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO\,.\,OH \end{array}$$

einen befriedigenden und leicht verständlichen Ausdruck.

Letztere Constitutionsformel ist noch einer weiteren Auflösung dadurch fähig, dass man die zwischen den einzelnen Elementaratomen obwaltenden Bindekräfte durch Striche markirt:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ C=O \\ | \\ O \\ | \\ H \end{array}$$

Wenn so die Constitutions- oder Structurformeln bezwecken, uns eine Vorstellung zu geben von der Anordnung der Elementaratome und der Vertheilung der in den Elementaratomen innerhalb der Verbindungsmolecüle obwaltenden Anziehungskräfte, so muss es doch besonders hervorgehoben werden, dass durch solche Formeln nicht etwa die räumliche Lagerung der Atome, die Stellung und Gruppirung der Atome zu einander im Raume dargestellt werden soll oder überhaupt auch nur dargestellt werden kann. Die Lagerung der Atome im Raume ist uns völlig unbekannt. Hätte man die räumliche Gruppirung der Atome innerhalb des Molecüls einer Verbindung aber auch wirklich erforscht, so würde dieselbe immerhin nicht durch obige Structurformeln zu veranschaulichen sein, da letztere die einzelnen Atome nur als in einer Ebene liegend darzustellen vermögen, vielmehr würde hierzu ein Structurmodell oder mindestens eine perspectivische Zeichnung erforderlich sein.

Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen.

Stellt man nach den Ergebnissen der Analyse für eine organische Verbindung nur eine empirische Formel auf, so kann über die Natur derselben wohl kaum ein Zweifel obwalten. Anders verhält es sich bei der Ermittelung der rationellen Formeln und der Aufstellung der Structur- oder Constitutionsformeln. Da letztere nur auf Grundlage eines eingehenden Studiums, nicht allein der betreffenden Verbindungen selbst,

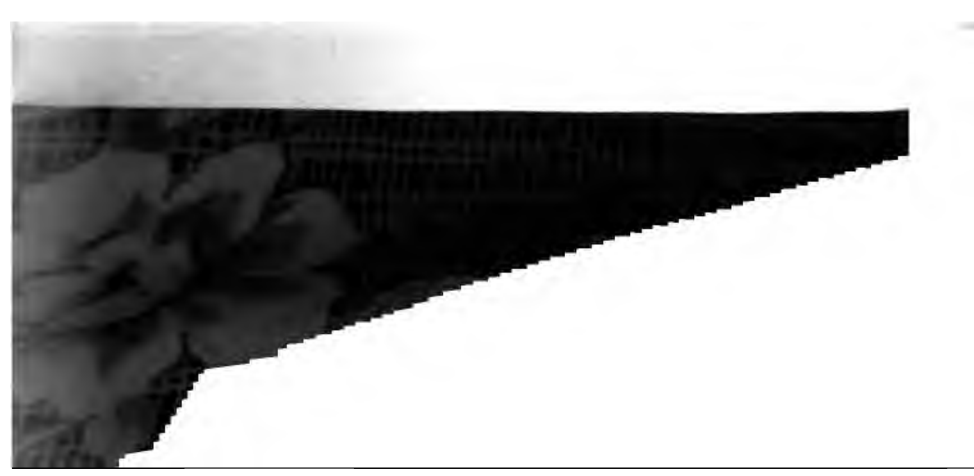


sondern auch ihrer Zersetzungsproducte, aufgestellt werden können, ja man nicht selten genöthigt ist, hierbei die Zuflucht zur Hypothese und zur Speculation zu nehmen, so kann es nicht überraschen, dass häufig verschiedene Chemiker auch verschiedene Ansichten über die Natur und die Constitution organischer Körper hatten und zum Theil noch haben, welche durch Aufstellung verschiedener rationeller Formeln, bezüglich verschiedener Structurformeln zum Ausdruck gelangen. Ebenso ist es leicht erklärlich, dass in den verschiedenen Entwickelungsstadien, welche die organische Chemie im Laufe dieses Jahrhunderts durchgemacht hat, auch die Ansichten über die Natur und Constitution der organischen Körper sehr verschiedene waren, indem die theoretischen Anschauungen durch die fortscheitende Wissenschaft naturgemäss eine Aenderung erleiden mussten und zum Theil gegenwärtig immer noch erleiden.

Da die moderne Theorie der chemischen Structur sich erst allmälig aus den früheren Anschauungsweisen entwickelt hat, so ist es zu dem Verständniss derselben erforderlich, auch die wichtigeren der älteren Theorien, wenigstens in ihren leitenden Principien, kennen zu lernen. Letztere mögen daher im Nachstehenden zunächst eine kurze Erörterung finden, um alsdann hieran die Grundzüge der modernen Anschauungsweise anzureihen.

Als man im Anfange dieses Jahrhunderts begann die spärlichen Beobachtungen zu sammeln, welche in früherer Zeit über organische Verbindungen gemacht worden waren, und dieselben systematisch zu gruppiren, war die anorganische Chemie bereits auf einer verhältnissmässig hohen Stufe wissenschaftlicher Vollkommenheit angelangt. Die naturgemässe Folge hiervon war, dass man sich bemühte, die auf anorganischem Gebiete aufgestellten Theorien auch auf die organischen Verbindungen zu übertragen. Die erste derartige Theorie, die für die organischen Verbindungen zur Anwendung gelangte, ist das dualistische System, welches bis in die neueste Zeit den Formeln der anorganischen Körper zu Grunde lag.

Als Grundlage der dualistischen Anschauungsweise diente die Entstehung von Salzen, welche man beim Zusammenbringen von Säuren und Basen beobachtete, und die man in Folge dessen einfach als eine Vereinigung von Säure und Basis ansah. In ähnlicher Weise, wie man in den Salzen zwei nähere Bestandtheile, eine Säure und eine Basis, annahm, dachte man sich auch die Entstehung aller anderen anorganischen Verbindungen als eine Art Paarung oder eine Art Copulation von stets zwei näheren Bestandtheilen, welche entweder Elemente oder bereits zusammengesetzte Körper sein konnten. So nahm man z. B. an, dass in dem Wasser: H^2O, 2 H mit O, in dem Kaliumoxyde: K^2O, 2 K mit O gepaart seien. Ferner, dass in dem Kaliumhydroxyde: KOH, eine weitere Vereinigung von K^2O mit H^2O, in dem schwefelsauren Kalium von K^2O mit SO^3 stattgefunden habe. Man schrieb daher die Formeln letzterer Verbindungen: K^2O, H^2O und K^2O, SO^3, annehmend, dass in denselben K^2O und H^2O bezüglich K^2O und SO^3 als nähere Bestand-



theile noch vorhanden seien. Aehnliche Annahmen machte man über die Natur der sauren Salze und der Doppelsalze, und betrachtete daher z. B. das saure schwefelsaure Kalium als eine Verbindung von K^2O, SO^3 mit H^2O, SO^3, den Alaun als eine Verbindung von K^2O, SO^3 mit Al^2O^3, $3SO^3$.

Diese dualistische Anschauungsweise, welche in jeder anorganischen Verbindung zwei nähere Bestandtheile annahm, fand eine wesentliche Stütze in der von Berzelius aufgestellten elektrochemischen Theorie (s. I. anorg. Thl., S. 47). Da nach letzterer die Bildung chemischer Verbindungen nur durch einen Ausgleich entgegengesetzter, den einzelnen Bestandtheilen innewohnender Elektricitäten herbeigeführt wurde, so musste naturgemäss eine jede chemische Verbindung aus zwei Theilen, bezüglich aus zwei näheren Bestandtheilen zusammengesetzt sein.

Die dualistischen Ansichten über die Constitution der chemischen Verbindungen hatten zunächst nur eine Anwendung auf die anorganischen Körper gefunden, es konnte jedoch mit der Entwickelung der organischen Chemie nicht ausbleiben, dass dieselben auch auf letztere ausgedehnt wurden, obschon sie nur auf rein hypothetischer Grundlage beruhten. Hatte schon Lavoisier versucht die Constitution der organischen Verbindungen in dualistischer Weise zu deuten, so war es besonders Berzelius, welcher auf Grund zahlreicher Untersuchungen die organischen Körper den anorganischen bezüglich ihrer Bindungsweise vollständig zur Seite stellte. Berzelius machte die Annahme, dass in der organischen Chemie zusammengesetzte Körper dieselbe Rolle spielen, wie in der anorganischen Chemie die Elemente, und bahnte auf diese Weise eine Theorie an, welche zum ersten Male in bündiger, wissenschaftlicher Weise eine Erklärung gab von der Natur der organischen Körper, nämlich die Radicaltheorie.

Radicaltheorie.

Die Radicaltheorie ist, wie bereits erwähnt, durch Lavoisier und Berzelius angebahnt, jedoch erst durch die ausgezeichneten Untersuchungen, welche Liebig und Wöhler im Jahre 1832 über die Benzoylverbindungen ausführten, weiter ausgebildet worden. Letztere Forscher sind daher als die eigentlichen Begründer dieser Theorie zu betrachten.

Bei dem Studium der Umsetzungen, welche organische Verbindungen durch Einwirkung verschiedener Agentien erleiden, macht man häufig die Beobachtung, dass hierbei gewisse Theile oder Reste derselben als kohlenstoffhaltige Atomgruppen unangegriffen bleiben und unverändert aus einer Verbindung in die andere übertragen werden können, während andere Bestandtheile derselben Verbindung dabei mannigfache Veränderungen erleiden. Diese Atomgruppen, welche bei den Umsetzungen un-



angegriffen bleiben, zeigen somit in ihrem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den Elementen, welche sich ebenfalls unverändert aus einer Verbindung in die andere übertragen lassen. Die Aehnlichkeit derartiger Atomgruppen mit den Elementen zeigt sich weiter auch darin, dass erstere die Fähigkeit besitzen, sich nach Art der Elemente mit anderen Elementen zu verbinden und letztere auch in Verbindungen zu ersetzen. Entsprechend der dualistischen Anschauungsweise über die Natur der anorganischen Körper hat man daher derartige Atomgruppen als die näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen aufgefasst und dieselben als **Radicale** bezeichnet. Die Bedeutung der Bezeichnung **Radical** ist nach vorstehenden Erörterungen leicht verständlich: organische Radicale sind kohlenstoffhaltige, zusammengesetzte Atomgruppen, welche bei den Umsetzungen organischer Verbindungen die Rolle von Elementen spielen (**ältere Radicaltheorie**).

Einige Beispiele mögen den Begriff der Radicale noch näher erläutern. Bei den Umsetzungen einer grösseren Anzahl von organischen Verbindungen beobachtet man z. B. eine unverändert bleibende, als das **Radical Aethyl** bezeichnete Atomgruppe von der Zusammensetzung C^2H^5, welche in ihren Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit denen der Alkalimetalle zeigt:

$[C^2H^5]OH$	. . . Aethylalkohol,	KOH	. Kaliumhydroxyd,
$[C^2H^5]^2O$	. . . . Aethyläther,	K^2O	. . Kaliumoxyd,
$[C^2H^5]SH$	. . . . Aethylmercaptan,	KSH	. Kaliumsulfhydrat,
$[C^2H^5]^2S$	. . . . Aethylsulfid,	K^2S	. . Kaliumsulfid,
$[C^2H^5]Cl$	. . . . Chloräthyl,	KCl	. . Chlorkalium,
$[C^2H^5]Br$	. . . . Bromäthyl,	KBr	. . Bromkalium,
$[C^2H^5]J$	. . . . . Jodäthyl,	KJ	. . Jodkalium,
$[C^2H^5]HSO^4$	. . Aethylschwefelsäure,	$KHSO^4$	Saures schwefelsaures Kalium,
$[C^2H^5]^2SO^4$	. . . Schwefels. Aethyl	K^2SO^4	. Schwefelsaures Kalium
	etc.		etc.

Eine ähnliche Uebereinstimmung, wie sie sich in der Zusammensetzung der Aethylverbindungen mit der der Kaliumverbindungen bemerkbar macht, zeigt sich auch bei den Umsetzungen ersterer Verbindungen, bei welchen das Radical Aethyl: C^2H^5, ebenfalls die Rolle eines einwerthigen Elementes spielt, z. B.:

$[C^2H^5]OH$	+	HCl	=	$[C^2H^5]Cl$	+	H^2O
Aethylalkohol		Chlorwasserstoff		Chloräthyl		Wasser
KOH	+	HCl	=	KCl	+	H^2O
Kaliumhydroxyd		Chlorwasserstoff		Chlorkalium		Wasser
$[C^2H^5]OH$	+	H^2SO^4	=	$[C^2H^5]HSO^4$	+	H^2O
Aethylalkohol		Schwefelsäure		Aethylschwefelsäure		Wasser
KOH	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	H^2O
Kaliumhydroxyd		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Kalium		Wasser

Indem so die Radicaltheorie die organischen Verbindungen den anorganischen vollständig zur Seite stellte und zwischen beiden nur den

einen Unterschied annahm, dass in den organischen Stoffen zusammengesetzte, kohlenstoffhaltige Atomgruppen die Rolle von Elementen spielen, übertrug sie gleichzeitig auch auf die organischen Körper die für die anorganischen Verbindungen allgemein adoptirte dualistische Hypothese. Auf Grundlage der dualistischen Anschauung definirte daher die Radicaltheorie die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radicale, und betrachtete es als die Aufgabe derselben, diese Radicale als die näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen zu ermitteln, zu isoliren und zu studiren. Vor Allem richteten sich die Bestrebungen der Vertreter der Radicaltheorie auf die Isolirung dieser Radicale aus den betreffenden organischen Verbindungen. Eine solche Abscheidung der Radicale hielt man für unbedingt möglich, da man dieselben als zusammengesetzte, innerhalb der Verbindungen wirklich existirende Körper auffasste. Die zahlreichen Versuche, welche in dieser Richtung angestellt worden sind, haben jedoch nur zu negativen Resultaten geführt. Zwar gelang es aus einzelnen organischen Verbindungen Atomgruppen abzuscheiden, welche in ihrer procentischen Zusammensetzung mit den gesuchten Radicalen übereinstimmten, indessen war das Verhalten derselben ein wesentlich anderes, als sich nach der Natur der betreffenden Verbindung für das ihr angehörige Radical erwarten liess.

Die erste in der Zusammensetzung mit einem Radicale übereinstimmende Atomgruppe, welche aus den entsprechenden Verbindungen isolirt wurde, war das von Gay-Lussac im Jahre 1815 entdeckte Cyan. Während jedoch das Radical Cyan: CN, in den davon abgeleiteten Verbindungen ein Verhalten zeigt, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem der Halogene hat, erwies sich die daraus im freien Zustande dargestellte Atomgruppe, trotz der gleichen Zusammensetzung, als eine vollständig indifferente Verbindung, ohne jede ausgesprochene Affinität. Aehnliche Beobachtungen wurden an allen anderen Radicalen gemacht, welche man isolirt zu haben glaubte.

Spätere, erst in der neueren Zeit ausgeführte, eingehende Untersuchungen haben alsdann den Nachweis geliefert, dass die Radicale als solche nicht isolirbar sind, da dieselben als solche in den organischen Verbindungen nicht existiren, sondern nur rein hypothetischer Natur sind. Die scheinbar isolirten Radicale besitzen durchaus nicht die freien Affinitätseinheiten, welche die hypothetischen Radicale als solche kennzeichnen, sondern dieselben bilden gesättigte Verbindungen, die nicht identisch, sondern meist nur polymer mit letzteren sind, z. B.:

Radical Cyan: $C{\equiv}N$ $\quad\vert$	Isolirtes Cyan (Dicyan): $C{\equiv}N$ $\vert$ $C{\equiv}N$
Radical Aethyl: $CH^2 . CH^3$ $\quad\vert$	Isolirtes Aethyl (Diäthyl): $CH^2 . CH^3$ $\vert$ $CH^2 . CH^3$

etc.



Trotzdem die Anschauungsweise der Radicaltheorie der wirklichen Natur der organischen Verbindungen nicht entspricht, sondern nur auf hypothetischer Grundlage beruht, ist sie doch für die Entwickelung der organischen Chemie von ausserordentlichem Nutzen gewesen, indem erst durch diese Theorie die organische Chemie zu einem zusammenhängenden Ganzen und zu einer Wissenschaft sich gestaltet hat. Hat auch die Radicaltheorie mit der weiteren Entfaltung der organischen Chemie sich als unzureichend erwiesen für die Erklärung einer Reihe von Erscheinungen, so hat sie doch durch die Einfachheit und Uebersichtlichkeit, mit der sie die chemischen Vorgänge zur Anschauung brachte, überaus wichtige Aufschlüsse über die Beziehungen und den Zusammenhang scheinbar fremdartiger Körper unter einander geliefert. In Letzterem ist der Grund zu suchen, weshalb man auch gegenwärtig, allerdings in etwas modificirter Weise, noch zum Theil an jenen hypothetischen Radicalen festhält und dies nicht selten bei der Definition und der Unterscheidung der verschiedenen Verbindungsarten von einander, ebenso zuweilen auch durch die Schreibweise der Formeln zum Ausdruck bringt. Hierbei versteht man jedoch unter Radicalen nur ungesättigte, nichtisolirbare Atomgruppen, welche bei den Umsetzungen der Verbindungen unverändert bleiben, und sich so scheinbar aus einer Verbindung in die andere übertragen lassen (neuere Radicaltheorie).

Enthalten derartige Atomgruppen Kohlenstoff, so bezeichnet man dieselben als organische Radicale, zum Unterschiede von den kohlenstofffreien, bei den Umsetzungen der anorganischen Verbindungen unverändert bleibenden Atomgruppen, die man als anorganische Radicale auffasst. Zu letzteren zählt z. B. das Ammonium: NH^4, das Nitroxyl: NO^2, das Sulfoxyl: SO^2, das Hydroxyl: OH, etc.

Da alle bis jetzt bekannten Elemente Bestandtheile organischer Verbindungen sein können, so können dieselben auch sämmtlich in den organischen Radicalen enthalten sein. Bestehen die organischen Radicale nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, bilden sie mithin Reste von Kohlenwasserstoffen (Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen), so bezeichnet man dieselben als Alkoholradicale, da letztere in Verbindung mit Hydroxyl: OH, Alkohole liefern. Solche Alkoholradicale sind z. B. das Methyl: CH^3, das Aethyl: C^2H^5, das Aethylenyl: C^2H^4, das Glyceryl: C^3H^5, etc., denen die Alkohole $CH^3.OH$: Methylalkohol, $C^2H^5.OH$: Aethylalkohol, $C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$: Aethylenylalkohol oder Aethylenglycol, und $C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$: Glycerylalkohol oder Glycerin, entsprechen. Enthalten die organischen Radicale ausser Kohlenstoff noch Sauerstoff, oder setzen sie sich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammen, so bezeichnet man dieselben, wenn sie in Verbindung mit Hydroxyl: OH,



Säuren liefern, als **Säureradicale**. Solche Radicale sind z. B.: das Oxalyl: C^2O^2, das Acetyl: C^2H^3O, das Succinyl: $C^4H^4O^2$, etc., denen die Säuren $C^2O^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$: Oxalsäure, $C^2H^3O.OH$: Essigsäure, $C^4H^4O^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$: Bernsteinsäure, entsprechen.

Da die Radicale ihrer Natur nach als ungesättigte Atomgruppen aufzufassen sind, müssen sie auch je nach dem Grade dieser Ungesättigtheit eine grössere oder geringere Anzahl von freien Affinitätseinheiten enthalten. Je nachdem ein Radical eine, zwei, drei oder mehrere solcher freier Affinitätseinheiten besitzt, mithin ein, zwei, drei oder mehrere Atome Wasserstoff oder Chlor zu binden oder zu vertreten im Stande ist, bezeichnet man dasselbe als ein ein-, zwei-, drei- oder mehrwerthiges (vergl. I. anorg. Thl., S. 74 bis 79).

Einwerthig sind z. B. die Radicale Methyl: CH^3, Aethyl: C^2H^5, Propyl: C^3H^7, Butyl: C^4H^9, ferner Acetyl: C^2H^3O, Propionyl: C^3H^5O etc.; zweiwerthig treten z. B. auf die Radicale Aethylenyl: C^2H^4, Propylenyl: C^3H^6, ferner Succinyl: $C^4H^4O^2$, Tartryl: $C^4H^4O^4$, etc.

Aetherintheorie.

Noch ehe die Radicaltheorie durch die Untersuchungen von **Liebig** und **Wöhler** (1832) weiter ausgebildet worden war, hatte **Gay-Lussac** und besonders **Dumas** (1828) versucht, eine andere Anschauungsweise über die Natur der organischen Verbindungen zur Geltung zu bringen, welche als die sogenannte **Aetherintheorie** jedoch nur für eine beschränkte Anzahl von Verbindungen zeitweilig zur Annahme gelangte. **Gay-Lussac** und **Dumas** betrachteten nämlich einige Gruppen organischer Körper als Verbindungen von einfacheren organischen Stoffen mit zusammengesetzteren anorganischen. Besonders nahmen sie in allen Verbindungen, welche sich von Aethylalkohol ableiten, die Gruppe C^2H^4, das **Aetherin**, an, da durch **Gay-Lussac** der Nachweis geliefert worden war, dass die Dampfdichte des Alkohols gleich ist der Summe der Dampfdichten des Aethylens: C^2H^4, und des Wassers: H^2O. Auf Grund dieser Beobachtung betrachtete man den Aethylalkohol als eine Verbindung gleicher Volume Aethylen und Wasser: $C^2H^4 + H^2O$, und formulirte in ähnlicher Weise auch die übrigen, davon sich ableitenden Verbindungen, z. B.:

Aethylalkohol	$C^2H^4 + H^2O$,
Aethyläther	$2(C^2H^4) + H^2O$,
Aethylmercaptan	$C^2H^4 + H^2S$,
Aethylsulfid	$(C^2H^4)^2 + H^2S$,
Aethylchlorid	$C^2H^4 + HCl$.



Substitutionstheorie.

Die Theorie der Substitution ist durch die beiden französischen Chemiker Dumas (1834) und Laurent (1835) ausgebildet worden.

Schon Gay-Lussac hatte die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Bienenwachs Wasserstoff austritt, und durch Chlor ersetzt, „substituirt“, wird. Eine ähnliche Beobachtung machte Dumas und unabhängig von ihm auch Laurent bei der Einwirkung des Chlors auf verschiedene andere organische Verbindungen. Bei einem weiteren Verfolge dieser eigenthümlichen Thatsachen stellte es sich zunächst heraus, dass für jedes Atom des elektropositiven Wasserstoffs, welches bei der Einwirkung von Chlor auf organische Verbindungen aus denselben in Gestalt von Chlorwasserstoff austritt, von letzteren ein Atom des elektronegativen Chlors aufgenommen wird. Nicht minder bemerkenswerth war die Thatsache, dass die auf diese Weise entstandenen chlorhaltigen Producte in ihrer chemischen Natur im Wesentlichen der der chlorfreien Muttersubstanz glichen.

Lässt man z. B. auf Essigsäure Chlor einwirken, so entsteht, je nach der Dauer dieser Einwirkung und den dabei obwaltenden Bedingungen, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, indem in der Essigsäure nach einander ein, zwei und drei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden:

$C^2H^4O^2$	+	2 Cl	=	$C^2H^3ClO^2$	+	HCl
Essigsäure		Chlor		Monochloressigsäure		Chlorwasserstoff
$C^2H^4O^2$	+	4 Cl	=	$C^2H^2Cl^2O^2$	+	2 HCl
				Dichloressigsäure		
$C^2H^4O^2$	+	6 Cl	=	$C^2HCl^3O^2$	+	3 HCl
				Trichloressigsäure		

Alle diese Säuren zeigen noch im Wesentlichen den Charakter der Essigsäure, indem sie, entsprechend derselben, sämmtlich einbasische Säuren sind.

Bei dem weiteren Studium der organischen Verbindungen ergab es sich, dass nicht allein das Chlor die Fähigkeit besitzt, in organischen Körpern Wasserstoff zu ersetzen, sondern dass dies in gleicher Weise auch bei den elektronegativen Elementen Brom und Jod, sowie weiter auch bei den Gruppen NO^2: Nitroxyl, SO^2: Sulfoxyl, NH^2: Amid etc. der Fall ist, ohne dass dadurch der Charakter der ursprünglichen Verbindung wesentlich verändert wird. Die auf diese Weise durch Ersatz von Wasserstoffatomen entstehenden Körper bezeichnet man als Substitutionsproducte und den Process selbst als Substitutionsprocess. Statt des Wortes Substitution gebrauchte Dumas zuerst den Ausdruck Metalepsie.

Die Entdeckung der Haloidsubstitutionsproducte führte alsbald zu directen Widersprüchen mit den damals allgemein acceptirten Ansichten

der Berzelius'schen elektro-chemischen Theorie, mit deren Lehren es durchaus unvereinbar war, dass in einer Verbindung der elektropositive Wasserstoff durch das elektronegative Chlor ersetzt werde, ohne dass dadurch der Charakter der betreffenden Verbindung eine wesentliche Veränderung erleidet. In ähnlichem Gegensatze zur elektro-chemischen Theorie wie die Substitutionsproducte selbst, standen auch die von Dumas und besonders von Laurent aus den beobachteten Thatsachen abgeleiteten Gesetze und Theorien. Nach der Meinung Laurent's tritt bei dem Ersatze des Wasserstoffs durch Chlor letzteres genau an die Stelle, welche zuvor der Wasserstoff eingenommen hatte, und spielt so gewissermaassen dessen Rolle. In Folge dessen müssen auch die Eigenschaften des entstandenen Haloidsubstitutionsproductes im Wesentlichen dieselben sein, wie die der ursprünglichen Verbindung.

Die leichte Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch andere Elemente oder durch andere Atomgruppen zeigte ferner zur Genüge, dass derselbe in den organischen Verbindungen loser gebunden sein müsse, als die übrigen Elemente, und dass ihm in Folge dessen eine besondere Beweglichkeit eigenthümlich sei.

Im Gegensatze zu dieser einfachen Erklärung, welche die Substitutionstheorie von der Entstehung und der Natur der Substitutionsproducte gab, bemühten sich die Anhänger der elektro-chemischen Theorie, diese der Grundidee ihrer Ansichten widersprechenden Thatsachen nach Möglichkeit zu bekämpfen und durch verschiedene, meist sehr unwahrscheinliche Hypothesen mit den Annahmen der elektro-chemischen Theorie in Einklang zu bringen. Während jedoch die Anhänger der Berzelius'schen elektro-chemischen Theorie in dem erbitterten Kampfe, welche sie gegen die Substitutionstheorie und gegen deren Vertreter Laurent und Dumas führten, immer neue und complicirtere Hypothesen über die Natur der Radicale und der Substitutionsproducte aufstellten, gingen die Begründer der Substitutionstheorie einen Schritt weiter und bahnten durch Aufstellung neuer Anschauungsweisen die Entwickelung der späteren Typentheorie an.

Hatte Dumas auch anfänglich die Ansichten Laurent's, namentlich bezüglich der Rolle, welche das den Wasserstoff substituirende Chlor in den betreffenden Verbindungen spielt, nicht getheilt, so trat er denselben doch bei, nachdem er selbst die Trichloressigsäure entdeckt hatte (1839), und nachdem durch andere Chemiker weitere zahlreiche Substitutionsproducte dargestellt worden waren. Dumas ging sogar weiter, indem er die der Substitutionstheorie zu Grunde liegenden Thatsachen verallgemeinerte, und hierdurch eine Theorie aufstellte (1839), welche als der Vorläufer der Typentheorie zu betrachten ist und daher als ältere oder Dumas'sche Typentheorie bezeichnet wird.

Aehnlich wie Dumas, gelangte auch Laurent (1836) bei dem weiteren Verfolge der Substitutionstheorie zur Aufstellung einer neuen, der Dumas'schen nicht unähnlichen Anschauungsweise, welche unter



dem Namen der Laurent'schen Kerntheorie bekannt geworden ist. Keine dieser beiden Theorien hat eine allgemeinere Anwendung gefunden. Trotzdem waren dieselben von wesentlichem Einfluss auf die weitere Entwickelung der organischen Chemie, indem sie mehr oder minder den Uebergang bildeten zu den neueren Anschauungsweisen. Für den Zweck dieses Buches mag es genügen, nur die Grundgedanken dieser beiden Theorien zu erörtern.

Aeltere Typentheorie von Dumas.

Nachdem durch die Entdeckung zahlreicher Substitutionsproducte die Unzulänglichkeit der elektro-chemischen Hypothese immer mehr zı Tage trat, sprach Dumas die Ansicht aus, dass der Charakter ein organischen Verbindung bis zu einem gewissen Grade weniger durch Natur der darin enthaltenen Elementatome bedingt werde, als durch Zahl und die Anordnung derselben. Auf Grund dieser Anschau weise betrachtete Dumas, in directem Widerspruche mit der dr schen Ansicht, die organischen Verbindungen nicht als eine Verei von zwei näheren Bestandtheilen, sondern nur als aus einer e ichen Atomgruppe bestehend. Je nach der Anzahl der in eine Atomgruppe, d. h. in einem Molecüle befindlichen Atome, the organischen Körper in Gruppen, welche er als Moleculart als mechanische Typen bezeichnete. Zu demselben Mo oder mechanischen Typus zählte Dumas Verbindungen, gleichen Anzahl von Atomen zusammengesetzt sind, w jedoch keinerlei Uebereinstimmung in ihren Eigensch Zu demselben Moleculartypus oder mechanischen Typı nachstehende Verbindungen, welche im Molecüle sämm mentaratome enthalten:

Essigsäure	$C^2H^4O^2$,
Oxalsäure	$C^2H^2O^4$,
Chloräthyl	C^2H^5Cl
Acrolein	C^3H^4C

Von den mechanischen Typen unters chemischen Typen, zu welchen er Verbind gleicher Anzahl der sie bildenden Atome ar Charakter besitzen. Zu gleichem chemischer hören:

Essigsäure . . . .
Monochloressigsäure . . . . .
Dichloressigsäure . . . . . .
Trichloressigsäure . . . . .

Lieferte auch diese Dumas'sche Cl Verbindungen ein befriedigendes Bild i sie doch viele, chemisch einander seh



aus einander, indem hiernach z. B. analog constituirte Säuren, wie Ameisensäure: CH^2O^2, Essigsäure: $C^2H^4O^2$, Propionsäure: $C^3H^6O^2$, Buttersäure: $C^4H^8O^2$, etc., je einem anderen Moleculartypus angehörten.

Kerntheorie.

Bei dem weiteren Verfolge der Substitutionstheorie bemühte sich auch Laurent durch die Aufstellung der sogenannten Kerntheorie die Lagerung der Atome innerhalb der organischen Körper zu veranschaulichen. Laurent nahm an, dass in den organischen Verbindungen einige Bestandtheile enger mit einander verbunden seien als die übrigen, und bezeichnete erstere daher als Kerne. An diese Kerne können sich nach Laurent Elemente oder Atomgruppen anlagern, und werden auf diese Weise neue Verbindungen erzeugt, ohne dass der Kern selbst dabei eine Veränderung erleidet. Die Kerne selbst sollten jedoch die Fähigkeit besitzen, die darin enthaltenen Wasserstoffatome gegen andere Elemente oder Atomgruppen auszutauschen, ohne dass dadurch die Verbindungsfähigkeit jener Kerne beeinträchtigt wird.

Nach der Laurent'schen Kerntheorie bestehen somit die organischen Verbindungen theils aus den Kernen selbst, theils aus Verbindungen der Kerne mit Elementen oder Atomgruppen, welche sich von aussen an jene Kerne anlagern. Von dem Kerne C^2H^4 leiten sich z. B. ab:

Alkohol	$C^2H^4 + H^2O$,
Aether	$2(C^2H^4) + H^2O$,
Chloräthyl	$C^2H^4 + HCl$,
Essigsäure	$C^2H^4 + O^2$
Aethylschwefelsäure	$C^2H^4 + H^2SO^4$, etc.

Theorie der Paarlinge.

Unter allen Hypothesen, welche die Anhänger der elektro-chemischen Theorie, besonders Berzelius, aufstellten, um die immer mehr anwachsende Zahl von Substitutionsproducten in dualistischer Weise zu erklären, verdient die Theorie der Paarlinge besonderes Interesse, weil sie den erbitterten Streit, welcher zwischen den Vertretern der elektrochemischen Theorie und denen der Substitutionstheorie längere Zeit geführt wurde, beendete.

Nach der Theorie der Paarlinge nahm man an, dass sowohl Elemente, als auch gewisse zusammengesetzte anorganische Stoffe von charakteristischen chemischen Eigenschaften die Fähigkeit besässen, sich mit organischen Körpern von wenig oder gar nicht ausgesprochenem chemischem Charakter derartig zu vereinigen, dass die Haupteigenschaften der ersteren bestehen blieben. Die auf diese Weise aus je zwei näheren Bestandtheilen zusammengesetzten Verbindungen bezeichnete man als

gepaarte Verbindungen, den in denselben enthaltenen organischen Rest als den Paarling. So nahm man z. B. an, dass in den organischen, stickstoffhaltigen Basen Ammoniak: NH^3, mit einem organischen Reste gepaart sei, dass somit die Formel des Anilins als $NH^3 + C^6H^4$, die des Methylamins als $NH^3 + CH^2$ zu schreiben sei.

In ähnlicher Weise glaubte man, dass Oxalsäure, Schwefelsäure und andere Säuren durch Paarung mit organischen Körpern gepaarte organische Säuren bilden könnten, die Essigsäure z. B. aufzufassen sei als eine gepaarte Oxalsäure: $C^2H^3 + [C^2O^3 . HO]$[1]), die Aethylschwefelsäure als eine gepaarte Schwefelsäure: $C^4H^4 + 2[SO^3 . HO]$[1]) etc.

Mit der Annahme der ihrer Natur nach hypothetischen Paarlinge gab Berzelius die Möglichkeit der Substitutionsproducte zu, jedoch mit der Beschränkung, dass die Substitution von Wasserstoffatomen durch Chloratome nur innerhalb dieser Paarlinge geschehen könne. Auf Grund letzterer Hypothese wurden z. B. die Formeln der Trichloressigsäure und des Chloranilins folgendermaassen geschrieben:

Essigsäure	$C^2H^3 + [C^2O^3 . HO]$[1]),
Trichloressigsäure	$C^2Cl^3 + [C^2O^3 . HO]$[1]),
Anilin	$NH^3 + C^{12}H^4$[1]),
Chloranilin	$NH^3 + C^{12}H^3Cl$[1]).

Gerhardt's Unitartheorie.

Von besonderer Wichtigkeit für die weitere Entwickelung der organischen Chemie, namentlich für die Aufstellung rationeller Formeln und weiter für die Classification der einzelnen Verbindungen, waren die weittragenden Betrachtungen, welche Laurent und Gerhardt über die Moleculargrösse der chemischen Verbindungen veröffentlichten.

Durch die Betrachtung der Volume, welche die organischen Verbindungen in Dampfform einnehmen und durch das Studium der Beziehungen, die zwischen dem Volumgewichte organischer Körper in Dampfform und den durch die Formel derselben repräsentirten Mengen obwalten, gelangte Gerhardt zur scharfen Unterscheidung der Begriffe des Molecüls, des Atoms und des Aequivalents, und hierdurch zur Begründung der gegenwärtig allgemein angenommenen neueren atomistischen Theorie. Zu ähnlichen Resultaten führten auch die Betrachtungen Laurent's, welche sich auf das Studium der Reactionen der organischen Verbindungen und auf die hierbei obwaltenden Analogien stützten.

Auf Grund des Avagadro'schen Gesetzes, nach welchem die Molecularvolume aller Körper in Dampfform gleich gross sind (vergl. I, an-

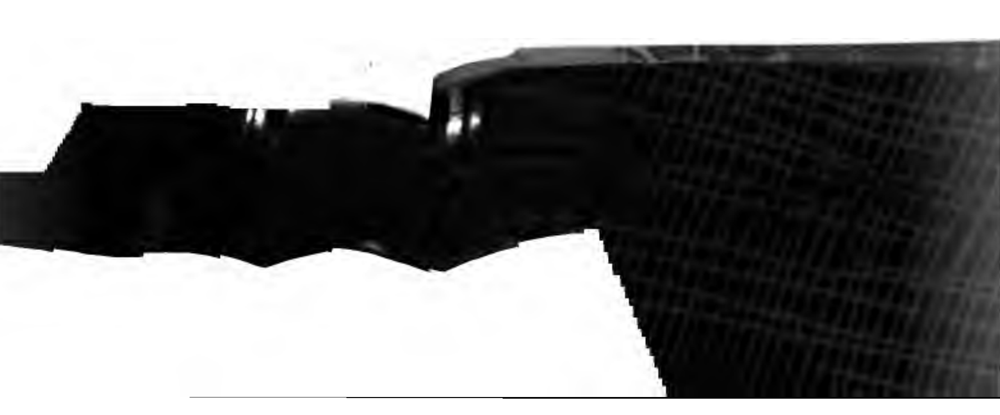
[1]) Alte Atomgewichte: C = 6, H = 1, O = 8, S = 16, N = 14.

organ. Thl., S. 60), stellte Gerhardt im weiteren Verfolge obiger Betrachtungen für die organischen Verbindungen Molecularformeln auf, welche sämmtlich ein gleiches Volum ausdrücken, und wählte als Einheit für diese Volumvergleiche, behufs Feststellung der Molecularformeln, das Wasser. Als Formel letzterer Verbindung wählte Gerhardt den Ausdruck: H^2O, um hierdurch den volumetrischen Verhältnissen derselben möglichst Rechnung zu tragen. Die Aufstellung der Formel H^2O an Stelle der früher gebräuchlichen HO bedingte gleichzeitig eine Verdoppelung des Atomgewichtes des Sauerstoffs ($O = 16$, statt $O = 8$), eine Aenderung, welche vollkommen mit dem Volumgewicht dieses Elementes ($H = 1$) in Einklang stand. In gleicher Weise verdoppelte Gerhardt, theils auf Grundlage der Volum- oder specifischen Gewichte in Dampfform, theils nach chemischen Analogien (bei nicht flüchtigen Elementen) die Atomgewichte des Kohlenstoffs ($C = 12$, statt $C = 6$), des Schwefels ($S = 32$, statt $S = 16$), sowie die der meisten Metalle, und gelangte so zu Werthen, welche gegenwärtig allgemein als die Atomgewichte der betreffenden Elemente angenommen sind.

Durch die Annahme der Gerhardt'schen Atomgewichte fand auch die Beobachtung, dass einzelne Elemente nur in paarer, andere in paarer und in unpaarer Atomanzahl in Verbindung treten, eine einfache Erklärung. Für die meisten und namentlich für die best studirten Verbindungen hatte man nämlich wahrgenommen, dass einestheils die Summen der darin enthaltenen Atome gerade Zahlen bilden, anderentheils aber auch, dass ihre Formeln von einzelnen Elementen, z. B. Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel etc. stets eine gerade Anzahl von Atomen (2, 4, 6 etc.) enthalten, von anderen Elementen dagegen bald eine gerade, bald eine ungerade (Wasserstoff, Chlor, Stickstoff etc.). Diese scheinbare Verschiedenheit in dem Auftreten der Elemente fand nach Gerhardt dadurch eine einfache Erklärung, dass die Menge, welche man früher von den scheinbar nur nach geraden Zahlen in Verbindung tretenden Elementen für zwei Atome gehalten hatte, nur ein Atom sei, wenn man die Atomgewichte derselben, entsprechend den specif. Gewichten in Dampfform, verdopple.

Indem Gerhardt bei der Feststellung der Moleculargrösse der chemischen Verbindungen das Wasser als Einheit zu Grunde legte (*unité de molécule*), acceptirte er gleichzeitig auch für dieselben, entsprechend dem Wasser, als Molecularvolum die Zahl 2 (vergl. I. anorgan. Thl., S. 60), und führte hierdurch an Stelle der früheren, theilweise viervolumigen Formeln, allgemein zweivolumige Molecularformeln ein.

Diese Betrachtungen über die Moleculargrösse der Verbindungen und die Atomgrösse der Elemente fasste Gerhardt als Unitartheorie oder Unitätstheorie (*Système unitaire*) zusammen und veröffentlichte dieselben im Jahre 1848 als die Grundlage der Chemie in seiner *Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire.*



Neuere Typentheorie.

Wie bereits erwähnt, sind die theoretischen Ansichten, welche im weiteren Verfolge der Lehre von der Substitution durch Dumas als die ältere Typentheorie und durch Laurent als die Kerntheorie aufgestellt wurden, als die Vorläufer der sogenannten neueren Typentheorie zu bezeichnen. Die Ausbildung der neueren Typentheorie, welche in ihrer weiteren Entwickelung als eine Verschmelzung der neueren Radicaltheorie mit der Substitutionstheorie zu betrachten ist, ist das gemeinsame Verdienst von Gerhardt und Williamson. Letztere Forscher bemühten sich alle organischen Verbindungen auf einfachere anorganische Körper zurückzuführen, indem sie von den Molecülen der letzteren ganze Gruppen von organischen Verbindungen dadurch abzuleiten suchten, dass der Wasserstoff jener anorganischen Körper ganz oder theilweise durch organische Radicale ersetzt gedacht wurde. Gewisse anorganische Verbindungen bildeten somit die einfachsten Repräsentanten, die Muttersubstanzen oder die sogenannten Typen ganzer Gruppen von organischen Körpern.

Der Grundgedanke der Typentheorie war an sich schon durch die Lehre von der Substitution gegeben. Da bei der Substitution von Wasserstoffatomen durch Chlor-, Brom-, Jodatome oder durch die Gruppe NO^2 der chemische Charakter der ursprünglichen Verbindung im Wesentlichen erhalten bleibt, so bildet letztere gewissermaassen das Modell oder den Grundtypus für alle die Körper, welche durch Substitution daraus entstehen. Eine wesentliche Erweiterung erfuhr die Typentheorie jedoch erst durch die wichtige Entdeckung der sogenannten Ammoniakbasen, welche die chemische Wissenschaft den Untersuchungen von A. W. Hofmann (1849 und 1850) und von A. Würtz (1849) zu verdanken hat. Diese Ammoniakbasen, welche in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit dem Ammoniak besitzen, lassen sich nach ihrer Bildungsweise auffassen als Ammoniak: NH^3, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch organische Radicale ersetzt sind, z. B.:

$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}CH^3\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$
Ammoniak	Methylamin	Dimethylamin	Trimethylamin

Solche Ammoniake, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch organische Radicale ersetzt sind, sind in sehr grosser Anzahl dargestellt worden. Da diese Verbindungen sämmtlich eine grosse Analogie mit dem Ammoniak zeigen, hat man dieselben als substituirte Ammoniake aufgefasst. Mit letzterer Annahme machte man gleichzeitig das Ammoniak: NH^3, zum Structurmodell oder zum Typus einer grossen Anzahl von Verbindungen, die sich ohne Zwang durch Substitution des Wasserstoffs durch organische Radicale davon ableiten lassen.



Durch die Untersuchungen von Williamson (1850) über die Aetherbildung, welche zu einer Verdoppelung der bisher für diese Körper angenommenen Formeln führten, wurde dem Typus Ammoniak: NH^3, der Typus Wasser: H^2O, zur Seite gestellt und auch von letzterem zahlreiche organische Verbindungen abgeleitet, indem man sich den Wasserstoff hierin entweder ganz, oder nur theilweise durch organische Radicale ersetzt dachte. So betrachtete man z. B. den Aethylalkohol: C^2H^6O, als Wasser: H^2O, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Aethyl: C^2H^5, ersetzt ist, den Aethyläther: $C^4H^{10}O$, dagegen als Wasser: H^2O, in dem beide Wasserstoffatome durch Aethyl: C^2H^5, vertreten sind:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$$

Wasser — Aethylalkohol — Aethyläther

In gleicher Weise leitete man auch alle anderen einatomigen Alkohole und alle übrigen Aether von dem Typus Wasser ab. Auch auf die organischen Säuren dehnte Williamson diese Auffassungsweise aus und wurde hierin durch die von Gerhardt gemachte Entdeckung (1851) der Anhydride der einbasischen Säuren unterstützt. Nach typischer Schreibweise ist z. B. die Essigsäure: $C^2H^4O^2$, aufzufassen als Wasser, in dem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Acetyl: C^2H^3O, ersetzt ist, während das Essigsäureanhydrid als Wasser: H^2O, anzusehen ist, in welchem beide Wasserstoffatome durch Acetyl: C^2H^3O, vertreten sind:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O$$

Wasser — Essigsäure — Essigsäureanhydrid

Nachdem man auf diese Weise gefunden hatte, dass sich eine grosse Anzahl organischer Verbindungen in einfacher Weise von dem Ammoniak und von dem Wasser ableiten lassen, lag wohl der Gedanke nahe, auch alle übrigen organischen Körper in ähnlicher Weise mit einfachen anorganischen Verbindungen in Beziehung zu bringen. Namentlich war es Gerhardt, welcher diesen Grundgedanken der typischen Anschauungsweise weiter ausführte, indem er suchte, von den Molecülen der sogenannten Typen die Molecüle aller organischen Verbindungen durch Ersatz des Wasserstoffs durch organische Radicale abzuleiten. Als Haupt- oder Grundtypen, von denen die Molecüle der organischen Verbindungen in gedachter Weise abgeleitet wurden, wählte Gerhardt die Molecüle des Wasserstoffs, des Wassers, des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

welchen später von anderen Chemikern noch das Molecül des Grubengases: CH^4, zugesellt wurde.

Neben diesen Haupt- oder Grundtypen stellte man noch Neben- oder abgeleitete Typen auf, zu welchen man, ausgehend von den



Grundtypen, durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel oder durch Ersatz des Chlors durch Brom oder Jod, oder durch Ersatz des Stickstoffs durch Phosphor oder Arsen gelangte. Als abgeleitete Typen sind z. B. zu betrachten die Molecüle des Schwefelwasserstoffs: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$, des Bromwasserstoffs: $\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$, des Jodwasserstoffs: $\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}$, des Phosphorwasserstoffs: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P$, des Arsenwasserstoffs: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}As$, etc. Für eine grössere Anzahl organischer Verbindungen reichten jedoch weder die Haupt- noch die Nebentypen aus, da keine dieser beiden Arten von Typen eine ungezwungene Ableitung jener Körper gestattete. Zu letzteren Verbindungen gehörten besonders die mehratomigen Alkohole, die mehrbasischen Säuren, sowie Verbindungen überhaupt, welche mehratomige Radicale enthielten. Alle diese Körper machten die Aufstellung der sogenannten multiplen Typen unumgänglich nothwendig. Unter letzteren versteht man einfache Multipla der Haupt- oder der Nebentypen, deren Molecüle in Dampfform jedoch ebenfalls nur den Raum von 2 Volumen einnehmen. Man hat diese multiplen Typen auch als secundäre oder tertiäre bezeichnet, im Gegensatz zu den Haupttypen und den Nebentypen, welche man als primäre auffasste. Solche multiple Typen sind z. B.:

$$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\},\quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\},\quad \left.\begin{matrix}H^2\\Cl^2\end{matrix}\right\},\quad \left.\begin{matrix}H^3\\Cl^3\end{matrix}\right\},\quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2,\quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3,\quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2,\quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}N^3 \text{ etc.}$$

Zu den Verbindungen, welche sich von multiplen Typen ableiten, zählen z. B.:

$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$	$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$
Aethylenglycol	Bernsteinsäure	Glycerin	Succinamid

Mit der Aufstellung der multiplen Typen ging eine schärfere Unterscheidung der Werthigkeit der einzelnen Radicale Hand in Hand. Man unterschied zwischen ein-, zwei- und dreiatomigen, oder ein-, zwei- und dreiwerthigen Radicalen, je nachdem dieselben die Fähigkeit besassen, in den Typen ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff zu ersetzen, oder je nachdem sie ein, zwei oder drei freie Affinitätseinheiten enthielten (vergl. S. 26). Die Unterscheidung der Radicale nach ihrer Werthigkeit fand nicht allein bei den organischen Radicalen statt, sondern wurde auch bald auf anorganische Atomcomplexe, welche den Charakter von Radicalen besitzen, ausgedehnt. So nahm man z. B. an in der Salpetersäure das einwerthige Radical Nitroxyl: NO^2, in der Schwefelsäure das zweiwerthige Radical Sulfuryl: SO^2, in der Phosphorsäure das dreiwerthige Radical Phosphoryl: PO, etc. und schrieb die Formeln der betreffenden Säuren, entsprechend der typischen Anschauungsweise:

$\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}PO\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$
Salpetersäure	Schwefelsäure	Phosphorsäure



Indem man so die wichtigsten der anorganischen Säuren, entsprechend den analogen organischen Verbindungen, vom Typus Wasser ableitete, übertrug man auch gleichzeitig die Typentheorie von dem organischen Gebiete auf das anorganische. Mit derselben Berechtigung, mit der die Typentheorie die organischen Verbindungen von den Typen durch Einführung von organischen Radicalen an Stelle von Wasserstoffatomen ableitete, suchte sie auch in analoger Weise die anorganischen Körper mit den gleichen Typen in Beziehung zu bringen. Zu diesem Behufe leitete die Typentheorie auch die anorganischen Verbindungen von denselben Typen ab, welche sie den organischen Körpern zu Grunde legte, indem sie unter Berücksichtigung der Werthigkeit annahm, dass in denselben der Wasserstoff ganz oder theilweise durch andere Elemente oder durch anorganische Radicale ersetzt sei. Vom Typus Wasser leiten sich z. B. ab die anorganischen Verbindungen:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ Wasser; $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$ Unterchlorige Säure; $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$ Kalium-hydroxyd; $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$ Kaliumoxyd

$\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O$ Salpetersäure; $\left.\begin{matrix}K\\NO^2\end{matrix}\right\}O$ Salpetersaures Kalium; $\left.\begin{matrix}NO^2\\NO^2\end{matrix}\right\}O$ Salpetersäure-anhydrid

$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ Wasser (secund. Typus); $\left.\begin{matrix}S\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ Monothionige Säure; $\left.\begin{matrix}Ba\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ Baryum-hydroxyd; $\left.\begin{matrix}Sn\\Sn\end{matrix}\right\}O^2$ Zinnoxyd

$\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ Schwefelsäure; $\left.\begin{matrix}Zn\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2$ Schwefelsaures Zink; $\left.\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right\}O^2$ Quecksilber-oxydul

etc.

Bei der Anwendung der typischen Formeln ist jedoch zu berücksichtigen, gleichgültig, ob sie die Zusammensetzung organischer oder anorganischer Körper zum Ausdruck bringen, dass dieselben **keineswegs ein Bild geben von der Lagerung der Atome innerhalb des Molecüles der betreffenden Verbindungen.** Die typischen Formeln sind nichts anderes, als eine **einfache, übersichtliche Schreibweise**, aus der sich die verschiedenen Beziehungen, Analogien und Umsetzungen zwischen den einzelnen Verbindungen leicht in anschaulicher Weise erkennen lassen. Es würde daher dem Wesen der typischen Auffassungsweise bei Weitem mehr entsprechen, wenn dieselbe als **Typenschreibweise** und nicht als **Typentheorie** bezeichnet würde.

Trotzdem die Typenschreibweise die Constitution der Verbindungen in keiner Weise veranschaulicht, ist es doch nicht zu verkennen, dass sie einen wesentlichen Einfluss auf die Entwickelung der Chemie, besonders der organischen Chemie ausübte, indem sie eine übersichtliche und an-



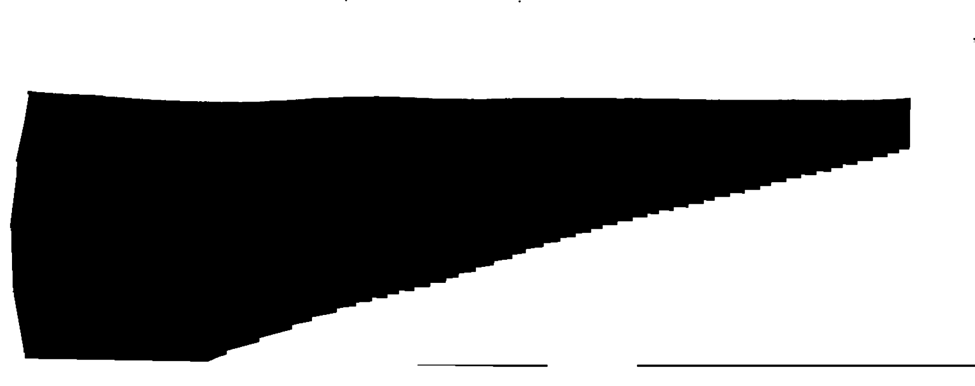
schauliche Classification einer grossen Anzahl von Verbindungen nach einem einfachen Principe ermöglichte. Erst mit der weiteren Entwickelung der Chemie und mit der zunehmenden Complication der einzelnen Verbindungen stellte es sich allmälig heraus, dass die Typenschreibweise, abgesehen davon, dass sie keinen tieferen Einblick in die Constitution der Körper gestattete, unzureichend war für die Erklärung zahlreicher chemischer Vorgänge und Erscheinungen. Die Anhänger der Typenschreibweise suchten zwar diesen Mängeln durch die Aufstellung neuer, complicirterer Typen, der sogenannten gemischten oder Combinationstypen (Vereinigung zweier Typen zu einem Molecül, z. B.: $\left\{\begin{matrix}H\\H\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$, $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ etc.), zu begegnen, ohne jedoch dieselben zu beseitigen. Ja es ging sogar durch diese complicirten Typen die ursprüngliche Klarheit und Uebersichtlichkeit der typischen Schreibweise mehr oder minder verloren.

Diese Mängel der Typenschreibweise und vor Allem das Bestreben einen tieferen Einblick zu gewinnen in die Constitution der Verbindungen und in die Lagerung der Atome innerhalb der Verbindungsmolecüle, drängten allmälig zu einer tieferen Begründung der Affinitätserscheinungen und führten so zu der gegenwärtig herrschenden Theorie der chemischen Structur.

Theorie der chemischen Structur.

Diese Theorie, welche auch als die Theorie der Atomverkettung oder der Bindung der Elementatome in den Verbindungsmolecülen bezeichnet wird, sucht die Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzuführen auf die Natur und die Anordnung der sie zusammensetzenden Elementatome. Die Formeln, welcher sich die Theorie der chemischen Structur zu diesem Zweck bedient, sind die Structur- oder Constitutionsformeln (s. S. 17 u. f.). Unter Zugrundelegung der Lehre der Valenz oder Werthigkeit der Elementatome (s. I. anorg. Theil, S. 74) sucht die Structurtheorie speciell die Eigenschaften der organischen Verbindungen von der Natur des Kohlenstoffs abzuleiten.

Aus der Betrachtung der einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs geht hervor, dass derselbe ein vierwerthiges Element ist, mithin vier freie Affinitätseinheiten besitzt. Sind diese vier freien Affinitätseinheiten durch andere Elemente gesättigt, so ist das Kohlenstoffatom nicht mehr im Stande, weitere Elementatome zu binden. Sind dagegen von den vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs eine oder mehrere nicht befriedigt, so ist eine derartige Verbindung eine ungesättigte. Gesättigte Kohlenstoffverbindungen sind z. B.:



$C\langle^{H}_{H}{}^{H}_{H}$	$C\langle^{O}_{O}$	$C\langle^{S}_{S}$	$C\langle^{N}_{H}$
Methan	Kohlensäure-anhydrid	Schwefel-kohlenstoff	Cyanwasser-stoff

etc.

Als ungesättigte Kohlenstoffverbindungen fungiren z. B.:

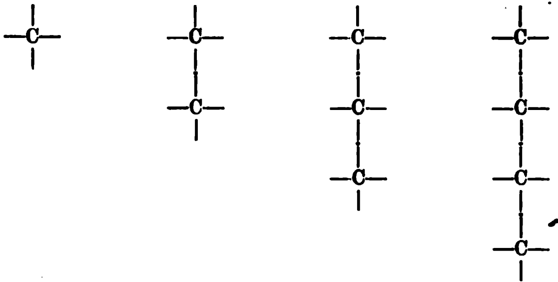
$C\langle^{H}_{H}{}_{H}$, –	C=O, =	C=S, =	C≡N, –

etc.

Die einfachste organische Verbindung, welche sich von einem Atom Kohlenstoff ableitet, ist das Sumpfgas oder Methan. In letzterem sind die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs durch vier Atome des einwerthigen Wasserstoffs gesättigt:

```
     H
     |
  H—C—H
     |
     H
```

Vereinigen sich zwei Atome Kohlenstoff mit einander, so ist der einfachste Fall der, dass sie sich mit je einer Affinitätseinheit gegenseitig binden. Jedes der beiden Kohlenstoffatome behält somit drei, beide Kohlenstoffatome zusammen also sechs freie Valenzen, welche durch andere Elementatome gesättigt werden können. Eine derartige, aus zwei Atomen bestehende Kohlenstoffgruppe: C^2, fungirt somit als sechswerthig. Vereinigen sich drei Atome Kohlenstoff in gleicher Weise, so werden von den in Summa vorhandenen zwölf Valenzen vier zur gegenseitigen Bindung verwendet, so dass mithin noch acht Valenzen ungesättigt bleiben, die Gruppe C^3 also achtwerthig auftritt. Verbinden sich vier Atome Kohlenstoff mit je einer Affinitätseinheit, so enthält die so entstehende Gruppe C^4 noch zehn freie Valenzen:



Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom erhöht sich somit bei obiger Bindungsweise die Zahl der freien Valenzen um zwei. Ein aus n Atomen Kohlenstoff bestehendes Molecül wird daher bei je einfacher Bindung zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen $2n + 2$ freie Valenzen enthalten.



Die Zahl der mit einander durch gegenseitige Bindung vereinigten Kohlenstoffatome, welche in einem Molecüle vorhanden sein kann, kann die Zahl vier bei weitem überschreiten, indem der Kohlenstoff die Fähigkeit besitzt, sich in sehr grosser Atomanzahl, bis zu dreissig und mehr, zu Atomgruppen zu vereinigen. Derartige Kohlenstoffgruppen oder Kohlenstoffatomcomplexe bezeichnet man als Kohlenstoffkerne.

Werden in den vorstehenden Kohlenstoffkernen sämmtliche freie Valenzen durch Wasserstoff gesättigt, so entstehen Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen — Kohlenwasserstoffe —, in denen die einzelnen Kohlenstoffatome nur durch je eine Affinitätseinheit zusammen gehalten werden, oder die Kohlenstoffatome sich nur in einfacher Bindung befinden, z. B.: C^2H^6 Aethan, C^3H^8 Propan, C^4H^{10} Butan, C^5H^{12} Pentan etc. Die Reihe letzterer Kohlenwasserstoffe bezeichnet man als die der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Von diesen gesättigten Kohlenwasserstoffen lässt sich eine grosse Anzahl von organischen, ebenfalls gesättigten Verbindungen dadurch ableiten, dass der Wasserstoff durch andere einwerthige Elemente oder durch einwerthige Atomgruppen ersetzt — substituirt — wird. Wird z. B. ein Atom Wasserstoff in diesen Kohlenwasserstoffen durch Chlor, Brom, Jod oder durch die einwerthigen Gruppen OH: Hydroxyl, NH^2: Amid, COOH: Carboxyl etc. ersetzt, so enthalten die dadurch entstandenen Verbindungen einen gemeinsamen, unangegriffenen Rest des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs in Gestalt eines einwerthigen Radicales (s. S. 25):

C^2H^5Cl, C^2H^5Br, C^2H^5J, $C^2H^5.OH$, $C^2H^5.NH^2$, $C^2H^5.COOH$
C^3H^7Cl, C^3H^7Br, C^3H^7J, $C^3H^7.OH$, $C^3H^7.NH^2$, $C^3H^7.COOH$
C^4H^9Cl, C^4H^9Br, C^4H^9J, $C^4H^9.OH$, $C^4H^9.NH^2$, $C^4H^9.COOH$
$C^5H^{11}Cl$, $C^5H^{11}Br$, $C^5H^{11}J$, $C^5H^{11}.OH$, $C^5H^{11}.NH^2$, $C^5H^{11}.COOH$
etc.

Die Radicale C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9, C^5H^{11} etc. fungiren als einwerthige, da sie sämmtlich nur noch eine freie Affinitätseinheit besitzen, mithin auch nur ein Atom eines einwerthigen Elementes oder eine einwerthige Atomgruppe zu binden vermögen. Obige einwerthigen oder einatomigen Radicale, welche ihrer Zusammensetzung nach auch als Alkoholradicale bezeichnet werden, enthalten somit nur ein Atom Wasserstoff weniger als die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe, so dass letztere als die Wasserstoffverbindungen derselben aufgefasst werden können.

Werden in obigen Kohlenwasserstoffen gleichzeitig zwei Atome Wasserstoff durch einwerthige Elemente oder durch einwerthige Atomgruppen ersetzt, so enthalten die hierdurch entstandenen Verbindungen je ein zweiwerthiges Radical, nämlich die Reste C^2H^4, C^3H^6, C^4H^8 C^5H^{10} etc.:

$C^2H^4Cl^2$, $C^2H^4Br^2$, $C^2H^4J^2$, $C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, $C^2H^4\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}$, $C^2H^4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$

$C^3H^6Cl^2$, $C^3H^6Br^2$, $C^3H^6J^2$, $C^3H^6\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, $C^3H^6\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}$, $C^3H^6\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$

etc.

In ähnlicher Weise entstehen durch Ersatz von drei und mehr Wasserstoffatomen obiger Kohlenwasserstoffe durch drei und mehr Atome einwerthiger Elemente oder durch drei und mehr einwerthige Atomgruppen, Reste, welche als *drei- und mehrwerthige Radicale* fungiren.

Die Werthigkeit eines organischen Radicals wird bedingt durch die Werthigkeit des darin enthaltenen Kohlenstoffkernes und die Anzahl von Valenzen, mit denen andere Elementatome an letzteren gebunden sind. Aus der Differenz letzterer beiden Factoren ergiebt sich die Werthigkeit des betreffenden Radicals. So ist z. B. das Radical Aethyl C^2H^5 einwerthig, weil der Kohlenstoffkern C^2 innerhalb desselben sechswerthig ist und an diesen fünf Atome des einwerthigen Wasserstoffs angelagert sind. In dem Aethyl: C^2H^5, ist somit nur noch *eine* $(6 - 5 = 1)$ Affinitätseinheit ungebunden vorhanden. Dasselbe gilt für alle Alkoholradicale der Formel C^nH^{2n+1}. Radicale der Formel C^nH^{2n}, z. B.: C^2H^4, C^3H^6, C^4H^8 etc., müssen hiernach als zweiwerthige fungiren. In ähnlicher Weise lässt sich auch die Werthigkeit von organischen Radicalen bemessen, welche ausser einwerthigen Elementen noch zwei- oder mehrwerthige Elemente enthalten. So ist z. B. das Radical der Essigsäure, C^2H^3O: Acetyl, einwerthig, da der Kohlenstoffkern C^2 bei einfacher Bindung sechswerthig ist, und das hierangelagerte Sauerstoffatom zwei, die Wasserstoffatome drei, in Summa also fünf Valenzen repräsentiren.

Sind in einem Kohlenstoffkerne die einzelnen Kohlenstoffatome derartig mit einander vereinigt, dass jedes derselben nur mit einem oder mit zwei anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, die Endkohlenstoffatome der Reihe aber nicht mit einander verbunden sind, so bildet ein solcher Kohlenstoffkern eine *einfache*, *offene Kette*, oder eine *normale Kette* von Kohlenstoffatomen. Sind dagegen die endständigen Kohlenstoffatome einer derartigen Kohlenstoffkette ebenfalls durch gegenseitige Bindung mit einander vereinigt, so entsteht eine *geschlossene Kette* oder ein *Kohlenstoffring*:

```
CH³                 H   H
|                    \ /
CH²                   C
|               H    / \    H
CH³               >C—————C<
                H            H
Offene Kette      Kohlenstoffring
```

Seitenketten oder *Nebenketten* entstehen dadurch, dass mit einem Kohlenstoffatome, welches innerhalb der Kette mit noch zwei anderen verbunden ist, noch ein drittes oder viertes Kohlenstoffatom in Verbindung tritt, z. B.:

```
        CH³            CH³
        |         ³HC\  |
 ³HC—CH               >C
        |         ³HC/  |
        CH³            CH³
          Seitenketten
```

In der Fähigkeit, welche der Kohlenstoff besitzt, eine sehr grosse Anzahl seiner Atome ketten- oder ringförmig mit einander zu verbinden, ist die Ursache zu suchen, dass die Kohlenstoffverbindungen an Zahl und Mannigfaltigkeit die aller anderen Elemente, denen jene Eigenthümlichkeit mehr oder minder abgeht, übertreffen.

Werden in dem Kohlenwasserstoffe: CH^4, ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch einwerthige Elemente oder durch einwerthige Atomgruppen ersetzt, so ist es gleichgültig, welche von den vorhandenen Wasserstoffatomen hierbei vertreten werden, da die einzelnen Ersatzstellen in dem Methan: CH^4, vollkommen gleichwerthig sind. Dasselbe gilt auch für das Aethan: C^2H^6, wenn in demselben nur ein Atom Wasserstoff substituirt wird. Die Verbindungen: $\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH^3 \end{array}$ und $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$ sind vollständig identisch. Anders gestalten sich jedoch die Verhältnisse bei der Substitution in Kohlenwasserstoffen von drei und mehr Atomen Kohlenstoff, indem hier die Stelle, an welcher die Substitution stattfindet, von Einfluss ist auf die Natur des hierdurch entstehenden Körpers. Die Verbindungen:

$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^3 \end{array}\text{, ferner } \begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

sind durchaus von einander verschieden, da die Eintrittsstelle oder der chemische Ort des Chloratoms oder der Hydroxylgruppe in beiden Körpern nicht gleichwerthig ist.

In dem Maasse, wie die Zahl der Kohlenstoffatome in den betreffenden Kohlenwasserstoffen steigt, muss naturgemäss auch die Anzahl der der Theorie nach möglichen Substitutionsproducte wachsen, eine Folgerung, welche durch die Erfahrung nur bestätigt wird. So sind z. B. von dem Kohlenwasserstoffe: C^4H^{10}, der Theorie nach vier Monosubstitutionsproducte möglich, welche in Wirklichkeit auch bekannt sind, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad \begin{array}{c} CH^3\;CH^2Cl \\ \diagdown\;\diagup \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad \begin{array}{c} CH^3\;CH^3 \\ \diagdown\;\diagup \\ CCl \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Bei dem Kohlenwasserstoff: C^5H^{12}, steigt die Zahl der möglichen Monosubstitutionsproducte schon auf acht, bei dem Kohlenwasserstoff: C^6H^{14}, auf sechszehn etc.

Ist auch von diesen der Theorie nach möglichen Substitutionsproducten jener Reihe von Kohlenwasserstoffen bis jetzt nur eine verhältnissmässig geringe Anzahl bekannt, so ist doch die Darstellbarkeit derselben kaum zu bezweifeln.

Werden in diesen Kohlenwasserstoffen gleichzeitig zwei Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt, so entstehen hierdurch Verbindungen, welche an Zahl und Mannigfaltigkeit die der Theorie nach möglichen Monosubstitutionsproducte noch bei Weitem übertreffen. So leiten sich z. B. von dem Aethan: C^2H^6, schon zwei Dichlorsubstitutionsproducte ab, welche in Folge der Verschiedenheiten, die die chemischen Orte der Chloratome zeigen, wesentlich in ihren Eigenschaften von einander abweichen:

$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$$

Aethylenchlorid — Aethylidenchlorid

Bei dem Propan: C^3H^8, steigt die Zahl der möglichen und thatsächlich auch bekannten Dichlorsubstitutionsproducte bereits auf vier:

$$\begin{array}{c} CHCl^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

Die Anzahl der Disubstitutionsproducte, welche sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, wird eine noch viel beträchtlichere, wenn die substituirenden Elemente oder die substituirenden Atomgruppen nicht, wie in vorstehenden Beispielen, einander gleich, sondern von einander verschieden sind, so z. B. Wasserstoffatome gleichzeitig durch Chlor und Brom oder durch die Gruppen OH und NH^2 ersetzt werden.

Treten in einen Kohlenstoffkern mehrwerthige Elemente ein, so können dieselben entweder mit ihren sämmtlichen Valenzen gebunden werden, oder nur mit einem Theile derselben. In letzterem Falle sind die nicht durch Kohlenstoff gesättigten Valenzen jener mehrwerthigen Elemente durch andere Elemente befriedigt. In den Verbindungen:

$$O{=}C\begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown H \end{array} \qquad S\begin{array}{l} \diagup C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown H \end{array} \\ \quad | \\ \diagdown C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown H \end{array} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C{\equiv}N \\ | \\ H \end{array}$$

Ameisensäurealdehyd — Aethylensulfid — Cyanwasserstoff

sind z. B. die Affinitätseinheiten des Sauerstoffs, Schwefels und Stickstoffs vollständig durch Valenzen des Kohlenstoffs gesättigt. In den Verbindungen:

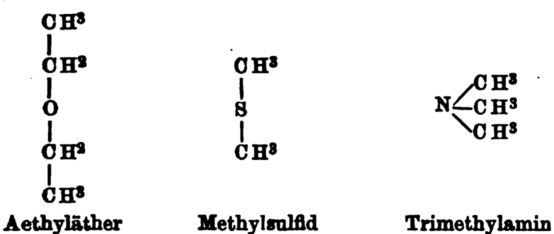
$$H{-}O{-}C\begin{array}{l} \diagup H \\ {-}H \\ \diagdown H \end{array} \qquad \begin{array}{l} \quad\quad C\begin{array}{l} \diagup H \\ {-}H \\ \diagdown H \end{array} \\ \quad\quad | \\ H{-}S{-}C\begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown H \end{array} \end{array} \qquad \begin{array}{l} H \diagdown \\ H \diagup \end{array} N{-}C\begin{array}{l} \diagup H \\ {-}H \\ \diagdown H \end{array}$$

Methylalkohol — Aethylmercaptan — Methylamin



sind die Elemente Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff nur durch je eine Affinitätseinheit an Kohlenstoff gebunden, die noch übrig bleibenden dagegen durch Wasserstoff gesättigt.

In zahlreichen organischen Verbindungen sind die Atome mehrwerthiger Elemente auch in der Weise gebunden, dass die einzelnen Affinitätseinheiten derselben nicht durch die Valenzen nur eines Kohlenstoffkernes, sondern von zwei oder mehreren Kohlenstoffkernen gesättigt sind, z. B.:



Aethyläther Methylsulfid Trimethylamin

Durch letztere Art der Bindung entstehen Molecüle organischer Verbindungen mit mehreren Kohlenstoffkernen.

Vereinigen sich zwei Kohlenstoffatome zu einem Kohlenstoffkerne, so ist, wie oben erörtert wurde, der einfachste und nächstliegende Fall der, dass sie sich durch je eine Affinitätseinheit gegenseitig binden, die Kohlenstoffatome mithin durch einfache Bindung zusammengehalten werden. Es sind jedoch eine beträchtliche Anzahl von organischen Verbindungen bekannt, deren chemisches Verhalten mit obiger Annahme nicht in Einklang steht, sondern darauf hinweist, dass zwei Kohlenstoffatome sich auch durch mehr als eine Valenz, nämlich durch zwei oder drei Valenzen gegenseitig binden, mithin durch doppelte, bezüglich durch dreifache Bindung zusammengehalten werden können, z. B.:



Vereinigen sich zwei Kohlenstoffatome durch doppelte Bindung, so tritt der hierdurch entstandene Kohlenstoffkern vierwerthig auf, indem von den ursprünglich vorhandenen acht Affinitätseinheiten je zwei, in Summa also vier, zur gegenseitigen Bindung verwendet werden. Ist in einer offenen Kohlenstoffkette nur eine derartige doppelte Bindung vorhanden, die übrigen Bindungen dagegen sämmtlich einfacher Natur, so beträgt die Zahl der ungesättigten Valenzen $2n$, wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome gleich n ist: n Atome Kohlenstoff besitzen $4n$ freie Valenzen, von diesen werden bei je einfacher Bindung $2(n-1)$ Valenzen und ausserdem zu einer doppelten Bindung noch 2 Valenzen zur gegenseitigen Bindung verbraucht, die Zahl der noch ungesättigten Affinitätseinheiten ergiebt sich mithin als:

$$[4n - 2(n - 1)] - 2 = 2n.$$



Durch eine ähnliche Betrachtung ergiebt sich die Zahl der freien Valenzen für eine offene Kohlenstoffkette, in der von n Kohlenstoffatomen zwei durch dreifache, die übrigen durch einfache Bindung vereinigt sind, als $2n - 2$:

$$[4n - 2(n - 1)] - 4 = 2n - 2.$$

Alle organischen Verbindungen, welche die Kohlenstoffatome nur in einfacher Bindung enthalten, bilden eine Gruppe von Körpern, die man als die Fettkörper bezeichnet, weil die einbasischen, dieser Gruppe angehörenden Säuren fertig gebildet in den pflanzlichen und thierischen Fetten vorkommen. Erleiden die Fettkörper durch Einwirkung von Agentien, besonders durch Halogene, eine Umsetzung, so findet dieselbe meist durch Substitution statt, d. h. es treten dabei Elemente oder Atomgruppen aus und werden durch andere ersetzt, z. B.:

CH^3 | CH^3	+	2 Cl	=	CH^2Cl | CH^3	+	HCl
Aethan		Chlor		Monochloräthan		Chlorwasserstoff
CH^3 | CO.OH	+	2 Br	=	CH^2Br | CO.OH	+	HBr
Essigsäure		Brom		Monobromessigsäure		Bromwasserstoff

Die organischen Verbindungen, deren Kohlenstoffatome zum Theil durch doppelte oder dreifache Bindung zusammengehalten werden, zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie sich leicht in Körper überführen lassen, in welchen die Kohlenstoffatome nur einfach mit einander verbunden sind — Fettkörper —. Diese Ueberführung einer mehrfachen Bindung in eine einfache wird bewirkt durch Aufnahme von Wasserstoff oder durch Vereinigung mit Halogenen, und zwar vollzieht sich die Aufnahme dieser Elemente durch einfache Addition, z. B.:

CH^2 ‖ CH^2	+	2 H	=	CH^3 | CH^3
Aethylen		Wasserstoff		Aethan
CH ⦀ CH	+	4 Br	=	$CHBr^2$ | $CHBr^2$
Acetylen		Brom		Tetrabromäthan
CH^2 ‖ CH | $CH^2.OH$	+	2 H	=	CH^3 | CH^2 | $CH^2.OH$
Allylalkohol		Wasserstoff		Propylalkohol

Umgekehrt können Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper durch Austritt von Wasserstoff- oder von Halogenatomen in Verbindungen mit mehrfacher Bindung übergeführt werden, z. B.:



$2 \begin{array}{c} CH^3 \\ \vert \\ CO.H \end{array}$	=	$\begin{array}{c} CH^3 \\ \vert \\ CH \\ \Vert \\ CH \\ \vert \\ CO.H \end{array}$	+	H^2O
Acetaldehyd		Crotonaldehyd		Wasser
$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ \vert \\ CH^2Cl \end{array}$	=	$\begin{array}{c} CH^2 \\ \Vert \\ CHCl \end{array}$	+	HCl
Aethylenchlorid		Monochloräthylen		Chlorwasserstoff

Wegen der Eigenschaft, sich mit Wasserstoff- oder Halogenatomen durch Addition direct zu vereinigen, hat man die Verbindungen, welche die Kohlenstoffatome zum Theil in mehrfacher Bindung enthalten, auch als ungesättigte bezeichnet. Die Bezeichnung ging von der Annahme aus, dass in den Molecülen dieser Verbindungen wirklich freie, also nicht durch andere Atome gesättigte Valenzen vorhanden wären. Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, dass, mit Ausnahme des Kohlenoxyds: CO, überhaupt wirkliche ungesättigte Verbindungen des Kohlenstoffs existiren. Auch die scheinbar ungesättigten Verbindungen repräsentiren im isolirten Zustande gesättigte Molecüle, da in denselben die Kohlenstoffatome theilweise durch mehr als je eine Affinität mit einander verbunden sind. Obschon in Folge dessen die Annahme ungesättigter Verbindungen gegenwärtig aufgegeben ist, hat man doch diese Bezeichnung für Verbindungen beibehalten, die die Kohlenstoffatome zum Theil in mehrfacher Bindung enthalten, während man Körper, in denen die Kohlenstoffatome sich sämmtlich nur in einfacher Bindung befinden, als gesättigte Verbindungen bezeichnet.

In zahlreichen organischen Verbindungen ist zwischen den Kohlenstoffatomen nicht nur eine doppelte Bindung vorhanden, sondern deren zwei oder mehrere. Letzteres ist besonders der Fall in einer Gruppe kohlenstoffreicher und relativ wasserstoffarmer Verbindungen, welche man mit dem Namen der aromatischen Verbindungen zusammenfasst. Die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das Benzol: C^6H^6, in welchem von den 24 Affinitätseinheiten der vorhandenen sechs Atome Kohlenstoff, 18 durch gegenseitige Bindung befriedigt sind, mithin nur sechs freie Valenzen übrig bleiben. Diese Thatsache findet am einfachsten eine Erklärung durch die Annahme eines geschlossenen Kohlenstoffringes, in welche die einzelnen Kohlenstoffatome abwechselnd durch einfache und durch doppelte Bindung zusammengehalten werden:

```
     H.C=C.H
 H.C/     \\C.H
    \\     /
     H.C—C.H
```

Die Zahl der Wasserstoffatome, welche ein Kohlenwasserstoff enthält, gleichgültig, ob die Bindung zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen

eine einfache oder zum Theil eine mehrfache ist, muss in Folge der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs stets eine gerade sein. In gleicher Weise bedingt auch die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs, dass die Summe der Atome ein-, drei- oder fünfwerthiger Elemente, welche sich in dem Molecül einer organischen Verbindung befinden, ebenfalls eine gerade sein muss, da die Summe der Affinitätseinheiten der das Molecül einer organischen Verbindung zusammensetzenden Atome stets durch eine gerade Zahl ausgedrückt wird. Letzteres Gesetz bezeichnet man als das der paaren Atomzahlen.

Wie bereits oben erwähnt, ist die Structurtheorie oder die Theorie der Atomverkettung, deren Grundzüge in Vorstehendem erörtert wurden, die gegenwärtig fast allgemein herrschende und soll dieselbe daher auch dem vorliegenden Werke so viel als möglich zu Grunde gelegt werden. Bei Anwendung der Theorie der chemischen Structur ist jedoch nicht ausser Acht zu lassen, dass dieselbe auf einer ganzen Reihe von Hypothesen beruht, mit deren Fall auch diese Theorie zu einer unhaltbaren wird. Abgesehen von der schwankenden Werthigkeit der Elementaratome (vergl. I. anorg. Thl., S. 78) und dem hierdurch bedingten schwankenden Begriffe der gesättigten und ungesättigten Molecüle ist die Annahme, dass die Kohlenstoffatome in den organischen Verbindungen durch gegenseitige ein- oder mehrfache Bindung sich ketten- oder ringförmig aneinanderreihen, eine rein hypothetische, vorläufig durch Nichts bewiesene. Trotz dieser hypothetischen Grundlage, auf welcher die Theorie von der Atomverkettung beruht, ist dieselbe doch für die Entwickelung der organischen Chemie von sehr grossem Werth; denn sie ist nicht allein im Stande, die wichtigsten Erscheinungen in bündiger und einleuchtender Weise zu erklären, sondern sie hat auch zur Entdeckung einer überraschend grossen Anzahl von Verbindungen geführt, welche auf Grund der Theorie der chemischen Structur sich voraussehen liessen.

Isomerie.

Bei dem Studium der organischen Verbindungen beobachtet man nicht selten das Auftreten von Körpern, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung, gleicher empirischer Formel und gleicher Moleculargrösse verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Solche Verbindungen werden isomere genannt (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Die Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung ist zurückzuführen auf die verschiedene Anordnung, welche die einzelnen Elementaratome innerhalb des Molecüls der betreffenden Verbindungen haben.

Ein Beispiel mag dies erläutern:

Als Aethylenchlorid und als Aethylidenchlorid finden



zwei Verbindungen arzneiliche Anwendung, welche die gleiche procentische Zusammensetzung „C: 24,24, H: 4,04, Cl: 71,72“, gleiche empirische Formel: $C^2H^4Cl^2$, gleiche Moleculargrösse: 49,5 (H = 1), besitzen und demungeachtet in ihren Eigenschaften vollständig von einander abweichen. Während das Aethylenchlorid bei 85° C. siedet und ein specif. Gewicht von 2,254 bei 15° besitzt, liegt der Siedepunkt des Aethylidenchlorids bei 58,5° und beträgt das specif. Gewicht des letzteren bei 15° nur 1,181 bis 1,182. Diese Verschiedenheit der Eigenschaften dieser beiden Körper findet eine Erklärung in der verschiedenen Lagerung, welche die einzelnen Atome innerhalb der Molecüle dieser Verbindungen besitzen:

```
                   H                                 H
                   |                                 |
CH²Cl           H—C—Cl          CH³              H—C—H
  |      oder      |              |      oder       |
CH²Cl           H—C—Cl          CHCl²            H—C—Cl
                   |                                 |
                   H                                 Cl
        Aethylenchlorid                  Aethylidenchlorid
```

In dem Aethylenchlorid sind somit die beiden vorhandenen Chloratome symmetrisch vertheilt, d. h. an jedes der beiden Kohlenstoffatome ist je ein Atom Chlor gebunden, während in dem Aethylidenchlorid die beiden Chloratome nur mit einem Kohlenstoffatome in Verbindung stehen.

Je nach der Art der Anordnung, welche die Elementaratome in den Molecülen isomerer Verbindungen haben, unterscheidet man Isomerie im engeren Sinne oder Structurisomerie, und Isomerie im weiteren Sinne oder Metamerie.

a. Isomerie im engeren Sinne oder Structurisomerie.

Die hierher gehörigen isomeren Verbindungen enthalten nur je einen Kohlenstoffkern mit je gleichem Kohlenstoffgehalte, d. h. alle in diesen Körpern vorhandenen Kohlenstoffatome stehen direct mit einander in Verbindung. Der Grund der Verschiedenheit, welche derartig isomere Körper in ihren Eigenschaften zeigen, liegt daher entweder in der verschiedenartigen Structur dieser aus einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenstoffkerne, d. h. in der verschiedenen Gruppirung der Kohlenstoffatome zu einander innerhalb dieser Kohlenstoffkerne, oder in der verschiedenartigen Vertheilung der mit ein und demselben, gleichatomigen Kohlenstoffkerne in Verbindung stehenden Elemente.

Isomere der ersteren Art sind z. B. die beiden Kohlenwasserstoffe: C^4H^{10}, bei welchen die Isomerie auf eine verschiedenartige Gruppirung der Kohlenstoffatome zu einander innerhalb des gleichatomigen Kohlenstoffkernes C^4 zurückzuführen ist:

CH^3
|
CH^2
|
CH^2
|
CH^3
Butan
(Siedepunkt + 1⁰)

CH^3 CH^3
\ /
CH
|
CH^3
Isobutan
(Siedepunkt — 17⁰)

Dasselbe gilt von den Verbindungen der Molecularformel $C^5H^{10}O^2$:

CH^3
|
CH^2
|
CH^2
|
CH^2
|
$CO.OH$
Normale Valeriansäure
(Siedepunkt 184⁰)

CH^3 CH^3
\ /
CH
|
CH^2
|
$CO.OH$
Isovaleriansäure
(Siedepunkt 175⁰)

CH^3
|
CH^2 CH^3
\ /
CH
|
$CO.OH$
Methyl-, Aethyl-Essigsäure
(Siedepunkt 173 bis 175⁰)

CH^3 CH^3
\ /
C
/ \
CH^3 $CO.OH$
Trimethylessigsäure
(Siedepunkt 161⁰)

Isomer in Folge verschiedener Vertheilung der mit ein und demselben Kohlenstoffkerne in Verbindung stehenden Elemente sind z. B. die beiden oben erwähnten Verbindungen, das Aethylenchlorid und das Aethylidenchlorid, ferner die Gährungs- oder Aethylidenmilchsäure und die Aethylenmilchsäure:

CH^3
|
$CH.OH$
|
$CO.OH$
Gährungsmilchsäure

$CH^2.OH$
|
CH^2
|
$CO.OH$
Aethylenmilchsäure

Dasselbe gilt von den Verbindungen der Molecularformel C^3H^6O:

CH^3
|
CO
|
CH^3
Aceton
(Siedepunkt 56⁰)

CH^2
||
CH
|
$CH^2.OH$
Allylalkohol
(Siedepunkt 96 bis 97⁰)

CH^3
|
CH^2
|
$CO.H$
Propionsäurealdehyd
(Siedepunkt 49⁰)

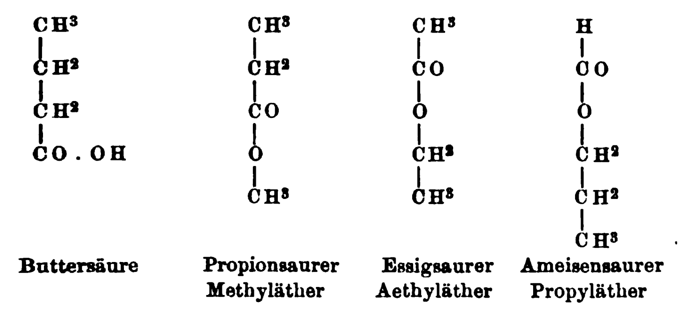
CH^3
|
O ⟨ CH
 |
 CH^2
Propylenoxyd
(Siedepunkt 35⁰)



b. Isomerie im weiteren Sinne, Metamerie.

Als metamer oder isomer im weiteren Sinne bezeichnet man diejenigen organischen Verbindungen von gleicher Molecularformel, in denen Kohlenstoffkerne von verschiedenem Kohlenstoffgehalte vorhanden sind. Meist sind in den metameren Körpern zwei oder mehrere Kohlenstoffkerne mit je verschiedener Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, die nicht direct mit einander in Verbindung stehen, sondern durch mehrwerthige Elemente, wie z. B. Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff etc., zusammengehalten werden.

Metamer sind z. B. die Verbindungen von der Molecularformel $C^4H^8O^2$:



Buttersäure — Propionsaurer Methyläther — Essigsaurer Aethyläther — Ameisensaurer Propyläther

Vorstehende metamere Verbindungen enthalten Kohlenstoffkerne von je verschiedenem Kohlenstoffgehalte, nämlich die Buttersäure einen Kohlenstoffkern mit 4 Atomen Kohlenstoff: C^4H^7O, die übrigen drei Verbindungen dagegen je 2 Kohlenstoffkerne mit je verschiedener Anzahl von Kohlenstoffatomen (der propionsaure Methyläther: C^3H^5O und CH^3, der essigsaure Aethyläther: C^2H^3O und C^2H^5, der ameisensaure Propyläther: HCO und C^3H^7), welche je durch ein Atom des zweiwerthigen Sauerstoffs zusammengehalten werden.

Aehnliche Verhältnisse walten ob bei den metameren Körpern der Molecularformel: NC^3H^9:

$N\begin{cases}C^3H^7\\H\\H\end{cases}$ Propylamin — $N\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\\H\end{cases}$ Aethyl-Methylamin — $N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$ Trimethylamin

Eine dritte Art von Isomerie bildet die sogenannte physikalische Isomerie. Einige organische Verbindungen von gleicher Molecularformel zeigen bei anscheinend gleicher chemischer Constitution und im Wesentlichen gleichem chemischem Verhalten gewisse physikalische Verschiedenheiten, namentlich in dem Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl. Während die eine Art dieser isomeren Verbindungen ohne Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, optisch inactiv, ist, dreht die andere Art derselben die Polarisationsebene des Lichtes, ist optisch



activ. Solche isomere Verbindungen bezeichnet man als physikalisch isomere.

So kennt man z. B. zwei Säuren von der Molecularformel: $C^3H^6O^3$, welche beide als Aethylidenmilchsäure zu bezeichnen und durch die Structurformel:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

auszudrücken sind. Während jedoch die eine dieser beiden Milchsäuren, welche durch Gährung des Zuckers erhalten wird, ohne jede Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl ist, lenkt die andere, aus der Fleischflüssigkeit isolirte Milchsäure die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab.

Auch die Richtung, in welcher derartige physikalisch isomere, optisch active Körper den polarisirten Lichtstrahl ablenken, ist bisweilen eine verschiedene, indem chemisch ein und dieselbe Verbindung in einer rechtsdrehenden und in einer linksdrehenden Modification auftreten kann. So lenkt z. B. die gewöhnliche Weinsäure den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, während die anscheinend damit gleich constituirte Linksweinsäure die Polarisationsebene um eine entsprechende Anzahl von Graden nach links dreht. Zu diesen beiden optisch activen Weinsäuren gesellt sich noch eine dritte physikalisch isomere Weinsäure, welche in ihren chemischen Eigenschaften und auch wohl in ihrer Constitution mit jenen übereinstimmt, sich jedoch als optisch inactiv erweist.

Eine Verschiedenheit in der Structur dieser drei physikalisch isomeren Weinsäuren hat bisher nicht nachgewiesen werden können und ist nach dem chemischen Verhalten derselben auch nicht wahrscheinlich, so dass es berechtigt erscheint, die Constitution dieser drei Weinsäuren durch die gleiche Molecularformel:

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

zum Ausdruck zu bringen. Vielleicht ist die Ursache der Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen in einer verschiedenartigen räumlichen Gruppirung der Elementatome zu suchen, welche selbst bei gleicher chemischer Bindungsart und gleicher Reihenfolge derselben wohl denkbar ist.

In dem Maasse, wie die Zahl der Kohlenstoffatome in den Molecülen der organischen Verbindungen steigt, wächst naturgemäss auch die Verschiedenartigkeit, welche in der Stellung obwalten kann, die die ein



zelnen Kohlenstoffatome einestheils zu einander, anderentheils auch zu den übrigen mit ihnen in Verbindung stehenden Elementen einzunehmen vermögen. Je kohlenstoffreicher daher die organischen Körper sind, um so zahlreicher müssen auch die der Theorie nach möglichen Isomeriefälle sein, eine Annahme, welche durch das Studium derartiger Verbindungen nur eine vollkommene Bestätigung findet.

Polymerie.

Als polymer bezeichnet man organische Verbindungen, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung, in Folge verschiedener Moleculargrösse, verschiedene Molecularformeln besitzen, wovon jedoch die eine ein einfaches Multiplum der anderen ist.

Eine Gruppe polymerer Verbindungen bilden z. B. die nachstehenden Kohlenwasserstoffe, deren Formel, bei gleicher procentischer Zusammensetzung (C: 85,71, H: 14,29), ein einfaches Vielfaches von CH^2 ist:

C^2H^4 . . . . Aethylen,
C^3H^6 . . . . Propylen,
C^4H^8 . . . . Butylen,
C^5H^{10} . . . . Amylen,
C^6H^{12} . . . . Hexylen,
C^7H^{14} . . . . Heptylen,
C^8H^{16} . . . . Octylen
etc.

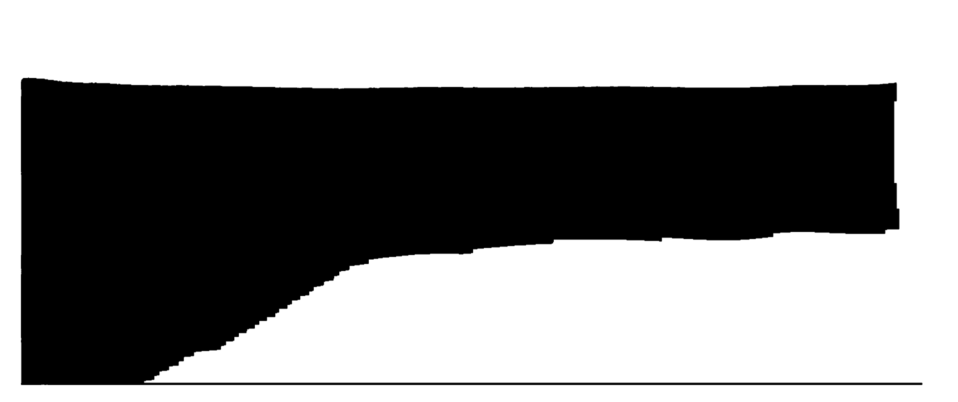
Polymer sind ebenfalls die Verbindungen:

CH^2O . . . . . . Formaldehyd,
$C^2H^4O^2$ . . . . . . Essigsäure,
$C^3H^6O^3$ . . . . . . Milchsäure,
$C^4H^8O^4$ . . . . . . Dioxybuttersäure,
$C^6H^{12}O^6$ . . . . . . Traubenzucker,

deren Formel, bei gleicher procentischer Zusammensetzung (C : 40,0, H: 6,67, O: 53,33), einem einfachen Multiplum von CH^2O entspricht.

Homologie und homologe Reihen.

Als homolog bezeichnet man organische Verbindungen, welche bei chemisch ähnlicher Constitution sich in ihren Formeln nur durch einen Mehr- oder Mindergehalt an $n(CH^2)$ unterscheiden, deren Moleculargewichte mithin nur um $n \times 14$ differiren. Lassen sich derartige Verbindungen in Reihen ordnen, deren einzelne Glieder sich in ihrer Zusammensetzung nur durch $n(CH^2)$ unterscheiden und zwar derartig, dass



vom Anfangsgliede ausgehend jedes darauf folgende CH^2 mehr enthält als das vorhergehende, so bezeichnet man solche Reihen als **homologe Reihen.** Eine derartige homologe Reihe bilden z. B. die Verbindungen:

CH^4	. . . Methan,	$CH^3 . OH$	. . . Methylalkohol,
C^2H^6	. . . Aethan,	$C^2H^5 . OH$	. . . Aethylalkohol,
C^3H^8	. . . Propan,	$C^3H^7 . OH$	. . . Propylalkohol,
C^4H^{10}	. . . Butan,	$C^4H^9 . OH$	. . . Butylalkohol,
C^5H^{12}	. . . Pentan,	$C^5H^{11} . OH$	. . . Pentylalkohol,
C^6H^{14}	. . . Hexan,	$C^6H^{13} . OH$	. . . Hexylalkohol,
C^7H^{16}	. . . Heptan,	$C^7H^{15} . OH$	. . . Heptylalkohol,
C^8H^{18}	. . . Octan	$C^8H^{17} . OH$	. . . Octylalkohol
etc.		etc.	

Die einzelnen Glieder derartiger homologer Reihen zeigen in ihrem chemischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit. Letzteres ist jedoch nicht eine Folge des Mehr- oder Mindergehaltes an $n(CH^2)$, sondern nur eine Consequenz der chemisch ähnlichen Constitution, welche an sich als Hauptbedingung der Homologie zu betrachten ist. Es können organische Verbindungen sich wohl durch $n(CH^2)$ unterscheiden, ohne dass dadurch eine Aehnlichkeit in den chemischen Eigenschaften derselben bedingt wird. So sind z. B. der Acetaldehyd, der Allylalkohol und das Methyl-Aethylketon durchaus nicht als homolog zu bezeichnen, da diese Verbindungen, obschon sich ihre Molecularformeln durch $n(CH^2)$ unterscheiden und sie in Folge dessen scheinbar eine homologe Reihe bilden, doch in ihrer Constitution keine Aehnlichkeit besitzen:

C^2H^4O . . . Acetaldehyd $CH^3—COH$,
C^3H^6O . . . Allylalkohol $CH^2=CH-CH^2.OH$,
C^4H^8O . . . Methyl-Aethylketon $CH^3—CO—C^2H^5$.

Da die homologen Verbindungen chemisch ähnliche Constitution haben, sie mithin in der Structur in allen wesentlichen Punkten übereinstimmen, so ist der chemische Charakter derselben stets der gleiche. Entweder sind sie, wie obige Beispiele zeigen, ihrer Natur nach sämmtlich Kohlenwasserstoffe, oder sämmtlich Alkohole, oder sie sind sämmtlich Säuren oder sämmtlich Basen etc. Die Glieder einer homologen Reihe lassen sich daher auch durch eine einzige allgemeine Formel ausdrücken, z. B. obige Kohlenwasserstoffe durch die Formel: C^nH^{2n+2}, obige Alkohole durch die Formel: $C^nH^{2n+1}.OH$, worin n durch jede beliebige ganze Zahl von 1 bis 30 ersetzt werden kann.

Die Uebereinstimmung der Glieder homologer Reihen in chemischer Beziehung giebt sich weiter noch dadurch zu erkennen, dass dieselben bei der Einwirkung chemischer Agentien analoge Zersetzungsproducte liefern, welche ihrerseits wieder unter sich homolog sind. So liefern z. B. obige (primären) Alkohole bei der Oxydation sämmtlich zunächst Aldehyde und bei weiterer Oxydation organische Säuren, welche ihrerseits wieder homologe Reihen bilden:





und ist auch bei letzteren das Molecularvolum vollkommen unabhängig von dem Moleculargewichte. Wird daher in einer organischen Verbindung ein Element durch ein Radical ersetzt, so muss letzteres in Dampfform auch denselben Raum einnehmen, wie jenes Element, da durch das eintretende Radical das Molecularvolum der betreffenden Verbindung sich in keiner Weise ändert.

Auch die Molecularvolume oder specifischen Volume flüssiger organischer Verbindungen zeigen gewisse Gesetzmässigkeiten, indem die von denselben erfüllten Räume dann in einfacher Beziehung zu einander stehen, wenn letztere bei Temperaturen gemessen werden, bei welchen die Dämpfe der zu vergleichenden Flüssigkeiten gleiche Spannung haben. Zu diesem Behufe bestimmte man die Molecularvolume der zu vergleichenden Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte, also bei Temperaturen, wo die Spannung der Dämpfe eine Atmosphäre beträgt, indem man ihre Moleculargewichte durch die specifischen Gewichte (bei ihren Siedetemperaturen) dividirte.

So ist z. B. das specif. Gewicht des Aethylalkohols bei seinem Siedepunkte 78,4° C. = 0,74, sein specif. Volum daher:

$$\frac{46}{0{,}74} = 62{,}16,$$

d. h. 46 g (Moleculargewicht) Aethylalkohol nehmen bei 78,4° C. den Raum ein von 62,16 ccm.

Aus dem Vergleiche der specifischen Volume flüssiger organischer Verbindungen haben sich folgende Gesetzmässigkeiten ergeben:

1. In homologen Reihen entspricht einer Zusammensetzungsdifferenz von $n(CH^2)$ eine Differenz der specifischen Volume von $n \times 22$, z. B.:

		Moleculargewicht	Specif. Volum	Differenz
Ameisensäure	CH^2O^2	46	41,5	
				22
Essigsäure	$C^2H^4O^2$	60	63,5	
				22
Propionsäure	$C^3H^6O^2$	74	85,5	
				22
Buttersäure	$C^4H^8O^2$	88	107,5	
				22
Valeriansäure	$C^5H^{10}O^2$	102	129,5	

2. Isomere oder metamere Verbindungen haben häufig dasselbe specifische Volum, z. B.:

		Moleculargewicht	Specif. Volum
Aethylenchlorid	$C^2H^4Cl^2$	99	86,4
Aethylidenchlorid	$C^2H^4Cl^2$	99	86,9

Ein abweichendes Verhalten zeigen in dieser Beziehung einige sauerstoffhaltige organische Verbindungen, indem das specifische Volum des Sauerstoffs in den organischen Verbindungen ein verschiedenes ist, je nach der Bindungsweise desselben an Kohlenstoff, z. B.:

		Moleculargewicht	Specif. Volumen	Differenz
Acetaldehyd	C^2H^4O	44	56,4	
				7
Ameisens. Methyläther .	C^2H^4O	44	63,4	



3. Verbindungen, bei denen die Differenz in der Zahl der Kohlenstoffatome zwei, in der Zahl der Wasserstoffatome aber vier beträgt, haben nahezu ein gleiches specifisches Volum, z. B.:

		Moleculargewicht	Specif. Volum
Valeriansäure	$C^5H^{10}O^2$	102	130,2
Benzoësäure	$C^7H^6O^2$	122	130
Valeriansäurealdehyd	$C^5H^{10}O$	86	118,8
Benzoësäurealdehyd	C^7H^6O	106	118,4

Aus letzteren Beispielen geht hervor, dass der Kohlenstoff im Stande ist, den Wasserstoff in Verbindungen zu ersetzen, ohne dass das specif. Volum derselben dadurch eine Aenderung erleidet, und zwar ersetzt hierbei 1 Atom C 2 Atome H. Da nun die Gruppe CH^2 in homologen Verbindungen eine Aenderung des specifischen Volumes um 22 bewirkt, so müssen C und H^2 an dieser Aenderung gleichen Antheil nehmen, dem Kohlenstoff also in flüssigen Verbindungen, bei Temperaturen, welche bei dem Siedepunkte derselben liegen, das specif. Volum 11, dem Wasserstoff $\frac{11}{2} = 5,5$ zukommen.

In ähnlicher Weise lassen sich auch die specif. Volume für andere Elementatome berechnen. So beträgt z. B. das specif. Volum des einfach an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs 6,4, das des doppelt gebundenen 12,2, ferner für

Schwefel, einfach an Kohlenstoff gebunden	22,6
Schwefel, doppelt an Kohlenstoff gebunden	28,6
Chlor	22,8
Brom	27,8
Jod	37,5
Stickstoff, einfach an Kohlenstoff gebunden	2,3
Stickstoff, zweifach an Kohlenstoff gebunden	28,0

Kennt man in einem organischen Körper die Bindungsart der Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome, so lässt sich nach vorstehenden Werthen das specif. Volum der betreffenden Verbindung berechnen, z. B. für Aethylalkohol: $C^2H^5 . OH, = 2 \times 11 + 6 \times 5,5 + 6,4 = 61,4$, während durch den Versuch 62,16 ermittelt wurde (s. oben). Umgekehrt lässt sich die Bestimmung des specif. Volums bisweilen benutzen, um die Bindungsweise des Sauerstoffs, Schwefels oder Stickstoffs an Kohlenstoff in organischen Verbindungen zu ermitteln.

Auch feste Körper scheinen bei der Vergleichung des specif. Volums mit dem Moleculargewicht und der chemischen Zusammensetzung gewisse Gesetzmässigkeiten zu zeigen.



Schmelzpunkte und Siedepunkte organischer Körper.

Bei Zufuhr von Wärme verändert eine grosse Zahl von organischen Körpern ihren Aggregatzustand, indem feste Körper sich verflüssigen, flüssige sich in Dampfform verwandeln, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden. Eine vielleicht ebenso grosse Anzahl von organischen Körpern erleidet jedoch beim Erhitzen eine Zersetzung, indem das Molecül derselben, häufig unter Abscheidung von Kohle, in Molecüle einfacherer Verbindungen zerfällt.

Der Schmelzpunkt und der Siedepunkt organischer Körper hängt einestheils ab von der Anzahl und der Natur der Elemente, welche in dem Molecüle derselben enthalten sind, anderentheils aber auch von der Bindungsweise der Atome unter einander. Einzelne Reihen von organischen Verbindungen zeigen auch in den Schmelzpunkten und noch mehr in den Siedepunkten gewisse Regelmässigkeiten, welche jedoch nicht derartig sind, dass dieselben gestatteten, jene Temperaturen aus der Formel vorherzubestimmen.

Im Allgemeinen ist ein organischer Körper um so leichter schmelzbar und um so leichter flüchtig, je einfacher das Molecül desselben constituirt ist; je complicirter dasselbe ist, um so höher liegen die Schmelz- und Siedetemperaturen und um so leichter findet Zersetzung beim Erhitzen statt[1]).

In einzelnen Reihen homologer Verbindungen lässt sich mit dem Wachsthum des Kohlenstoffgehaltes auch eine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachten, ohne dass jedoch derselben Zusammensetzungsdifferenz auch dieselbe Differenz im Schmelzpunkte entspricht, z. B.:

		Schmelzpunkt
Caprinsäure	$C^{10}H^{20}O^2$	29,5°
Laurinsäure	$C^{12}H^{24}O^2$	43,5°
Myristicinsäure	$C^{14}H^{28}O^2$	53,8°
Palmitinsäure	$C^{16}H^{32}O^2$	62°
Stearinsäure	$C^{18}H^{36}O^2$	69,2°
Cerotinsäure	$C^{27}H^{54}O^2$	79°
Melissinsäure	$C^{30}H^{60}O^2$	88,5°

Die Anfangsglieder obiger Säurereihe zeigen bezüglich des Schmelzpunktes keine Regelmässigkeiten, indem die Ameisensäure: CH^2O^2, bei 0°, die Essigsäure: $C^2H^4O^2$, bei + 17° schmilzt, wogegen die Propionsäure: $C^3H^6O^2$, und die Buttersäure: $C^4H^8O^2$, noch unter 0° flüssig sind.

Mehr als die Schmelzpunkte stehen die Siedepunkte flüssiger und flüchtiger organischer Verbindungen in einfacher Beziehung zu der Zu-

[1]) Ueber die Bestimmung der Schmelz- und Siedepunkte s. I. anorg. Theil, S. 18.



sammensetzung derselben. Besonders sind es einige homologe Reihen, in denen die Siedepunktsdifferenzen annähernd proportional den Zusammensetzungsdifferenzen sind, d. h. dass jeder Zunahme an CH^2 auch eine bestimmte Zunahme des Siedepunktes entspricht. Diese Siedepunktsdifferenzen sind jedoch in verschiedenen homologen Reihen verschiedene, wie nachstehende Beispiele zeigen:

		Siedepunkt	Differenz
Methylalkohol	CH^4O	66°	
			12,4
Aethylalkohol	C^2H^6O	78,4°	
			19,0
Normalpropylalkohol	C^3H^8O	97,4°	
			19,6
Normalbutylalkohol	$C^4H^{10}O$	117°	
			20,0
Normalamylalkohol	$C^5H^{12}O$	137°	
Ameisensäure	CH^2O^2	99°	
			19
Essigsäure	$C^2H^4O^2$	118°	
			22
Propionsäure	$C^3H^6O^2$	140°	
			23
Normalbuttersäure	$C^4H^8O^2$	163°	
			21
Normalvaleriansäure	$C^5H^{10}O^2$	184°	
Benzol	C^6H^6	80,5°	
			30,5
Methylbenzol	C^7H^8	111°	
			29,5
Dimethylbenzol	C^8H^{10}	140,5°	
			25,5
Trimethylbenzol	C^9H^{12}	166°	

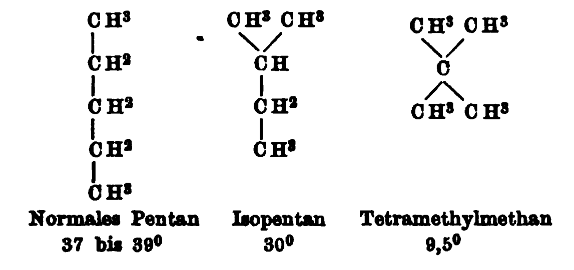
Isomere Verbindungen sieden bei verschiedener Temperatur, ohne dass dabei eine Siedepunktsregelmässigkeit zu erkennen ist. Metamere Verbindungen analoger chemischer Constitution haben dagegen bisweilen nahezu denselben Siedepunkt, z. B.:

		Siedepunkt
Essigsaurer Methyläther	$C^2H^3O^2 . CH^3$	56°
Ameisensaurer Aethyläther	$CHO^2 . C^2H^5$	55°

Von den Verbindungen eines und desselben Kohlenstoffkernes sieden die Wasserstoffverbindungen am niedrigsten, und zwar haben bei gleichem Kohlenstoffgehalte die wasserstoffärmeren Körper einen höheren Siedepunkt als die wasserstoffreicheren, z. B.:

Terpen: $C^{10}H^{16}$, Cymol: $C^{10}H^{14}$, Naphtalin: $C^{10}H^8$,
160° 175° 218°

Von isomeren Kohlenwasserstoffen mit offener Kohlenstoffkette pflegen diejenigen den höchsten Siedepunkt zu haben, welche die wenigsten Seitenketten im Molecül enthalten, z. B.:



Normales Pentan 37 bis 39° | Isopentan 30° | Tetramethylmethan 9,5°

rechnen, z. B.: das moleculare Brechungsvermögen des Aethylalkohols: C^2H^6O, wurde zu 20,7 ermittelt, wogegen dasselbe sich durch Rechnung als 20,36 ergiebt:

$$2 \times 4,86 + 6 \times 1,29 + 2,9 = 20,36.$$

Umgekehrt kann man auch bei bekanntem molecularem Brechungsvermögen aus dem atomistischen Brechungsvermögen der in einer Verbindung enthaltenen Elemente die Zusammensetzung derselben ermitteln.

Sind in organischen Verbindungen doppelte Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden, so ist das moleculare Brechungsvermögen derselben grösser, als der aus der Summe der atomistischen Brechungsvermögen berechnete Werth, und zwar ist der Ueberschuss proportional der Anzahl solcher doppelten Bindungen; er beträgt zwei Einheiten für eine, und $n \times 2$ Einheiten für n vorhandene Doppelbindungen, z. B.: Das moleculare Brechungsvermögen des Allylalkohols, welcher eine doppelte Bindung enthält: $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}OH$, wurde zu 27,1 gefunden, wogegen dasselbe, gemäss obigem Gesetze, sich durch Rechnung als 27,22 ergiebt:

$$3 \times 4,86 + 6 \times 1,29 + 2,9 + 2 = 27,22.$$

Circularpolarisation. Viele organische Körper besitzen im flüssigen Zustande oder in Lösung die Fähigkeit, die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles entweder nach rechts oder nach links abzulenken. Solche Verbindungen, welche sämmtlich die Eigenschaft der Circularpolarisation besitzen, bezeichnet man als optisch active. Ein derartiges Drehungsvermögen ist bis jetzt nur an solchen organischen Körpern beobachtet worden, welche durch den Lebensprocess gebildet, oder aus letzteren Verbindungen durch chemische Umwandlung erzeugt wurden. An künstlich dargestellten organischen Verbindungen ist bis jetzt eine optische Activität nicht beobachtet worden.

Der Grad der Drehung der Polarisationsebene hängt ab von der Natur der betreffenden Körper, der Concentration der Lösung, der Temperatur, der Art des Lösungsmittels und der Länge der Schicht der activen Flüssigkeit, durch die der polarisirte Lichtstrahl hindurch zu gehen hat. Bleiben letztere Bedingungen dieselben, so ist der Grad der Drehung direct proportional dem Gehalte der Lösung an activer Substanz.

Um das Drehungsvermögen verschiedener organischer Körper mit einander vergleichen zu können, drückt man den Grad der Drehung durch den Winkel (α) aus, um welchen die Ablenkung bei 1 dm langer Schicht und bei einer Concentration von 1 g optisch activer Substanz in 1 ccm Flüssigkeit für gelbes Licht erfolgt. Diesen Winkel α bezeichnet man als die specifische Drehung. Die Rechtsgrade der Drehung kennzeichnet man durch +, die Linksgrade durch —.

Das optische Drehungsvermögen fester organischer Körper scheint in einem gewissen Zusammenhange zu stehen mit der Krystallform der-



selben, indem nahezu alle optisch activen Verbindungen in hemiëdrischen Formen krystallisiren (vergl. I. anorg. Th., S. 35). Tritt ein Körper in zwei optisch activen Modificationen auf, so liegen die hemiëdrischen Flächen bei linksdrehenden Substanzen auf der linken Seite, wogegen dieselben bei den rechtsdrehenden, auf die gleichen Flächen wie bei den linksdrehenden Krystallen bezogen, sich auf der rechten Seite befinden. Der eine Krystall erscheint so als das Spiegelbild des anderen (s. unter Weinsäure).

Worauf die optische Wirksamkeit flüssiger organischer Verbindungen oder der Lösungen fester Körper beruht, ist bis jetzt nicht ermittelt. Da hier entschieden kein Zusammenhang zwischen der Krystallform und dem Drehungsvermögen obwaltet, so ist wohl anzunehmen, dass letzteres den Molecülen der betreffenden flüssigen Körper selbst eigenthümlich ist. Man hat dieses Drehungsvermögen daher auch als moleculares Drehungsvermögen bezeichnet.

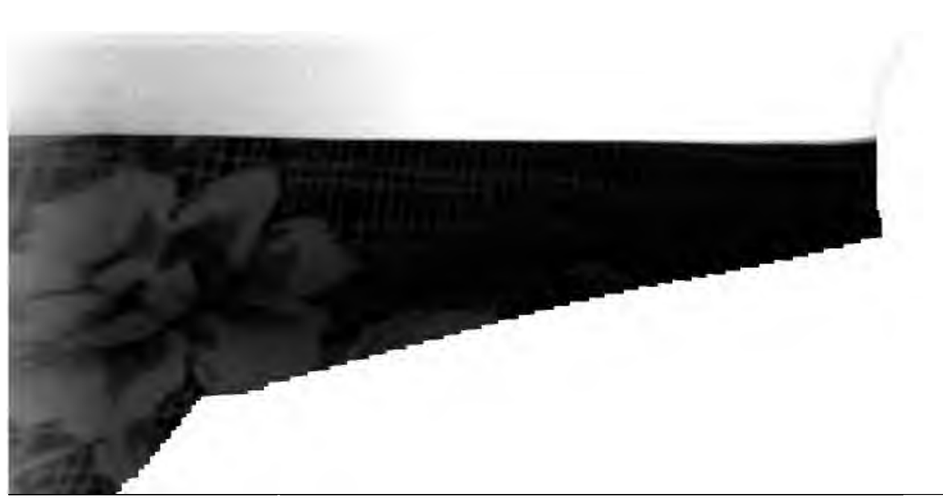
Da jedoch optisch active Verbindungen häufig leicht in optisch inactive verwandelt werden können und ferner physikalisch isomere Körper (s. S. 49) in ihrem chemischen Verhalten keine bemerkenswerthen Verschiedenheiten zeigen, so ist wohl kaum anzunehmen, dass die Ursache der optischen Verschiedenheit in einer Verschiedenheit der Structur zu suchen ist. Vielleicht ist, wie bereits S. 50 erwähnt, das verschiedene optische Varhalten isomerer Körper zurückzuführen auf eine verschiedene Gruppirung der in sonst gleicher Reihenfolge mit einander verbundenen Atome im Raume.

Löslichkeit organischer Verbindungen.

Für die Löslichkeit der organischen Körper gelten im Allgemeinen dieselben Gesetzmässigkeiten, wie für die anorganischen Verbindungen (s. I. anorg. Th., S. 29 und 30).

Zahlreiche organische Verbindungen lösen sich in Wasser mehr oder minder leicht auf, einzelne derselben zerfliessen sogar bei der Aufbewahrung an der gewöhnlichen Atmosphäre, z. B. Acetamid, salzsaures Trimethylamin. Die in Wasser unlöslichen organischen Körper lösen sich meist ohne Veränderung in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten Oelen, Essigsäure, Petroleumäther, Benzol etc. Die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden organischen Verbindungen — Kohlenwasserstoffe — sind z. B. in Wasser wenig oder gar nicht löslich, dagegen lösen sie sich leicht auf in Alkohol, Chloroform und besonders leicht in Benzol und ähnlichen Verbindungen. In ähnlicher Weise, wie die Kohlenwasserstoffe, verhalten sich in den Löslichkeitsverhältnissen auch die Halogensubstitutionsproducte derselben.

Die von den Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Hydroxylderivate — Alkohole — sind im Allgemeinen in Wasser um so leichter löslich, je



mehr Hydroxylgruppen: OH, in denselben vorhanden sind. So ist z. B. der Hexylalkohol: $C^6H^{13}.OH$, in Wasser nur wenig löslich, das Hexylenglycol: $C^6H^{12}(OH)^2$, dagegen mit Wasser mischbar, der Mannit, $C^6H^8(OH)^6$, eine in Wasser leicht lösliche, krystallisirbare Substanz. Aehnliche Löslichkeitsverhältnisse, wie obige Hexylalkohole, zeigen auch die ein-, zwei- und dreiatomigen Phenole des Benzols: $C^6H^5.OH$, $C^6H^4(OH)^2$, $C^6H^3(OH)^3$, und viele andere Alkohole mehr.

Auch bei den organischen Säuren scheinen zum Theil, ähnlich wie bei den Alkoholen, gewisse Regelmässigkeiten in der Löslichkeit obzuwalten, indem letztere mit dem Wachsthume der Basicität häufig ebenfall[s] eine Vermehrung erfährt. Die Buttersäure: $C^3H^7.COOH$, löst sich z. B. nicht gerade leicht in Wasser, schon grösser ist dagegen die Löslichke[it] der Pyroweinsäuren: $C^3H^6(COOH)^2$, und noch beträchtlicher die d[er] Tricarballylsäure: $C^3H^5(COOH)^3$. Bei den aromatischen Säuren i[st] jedoch die gegenseitige Stellung der Carboxylgruppen: COOH, na[ch] deren Anzahl die Basicität der Säuren überhaupt sich bemisst, von wese[nt]lichem Einfluss auf die Löslichkeit.

Von den einzelnen Gliedern homologer Reihen sind die Anfan[gs]glieder stets leichter löslich, als die kohlenstoffreicheren Endglie[der]. So lösen sich z. B. Ameisensäure: CH^2O^2, Essigsäure: $C^2H^4O^2$, Propionsäure: $C^3H^6O^2$, in jedem Mengenverhältnisse im Wasser, sc[hon] schwieriger die Buttersäuren: $C^4H^8O^2$, die Valeriansäuren: $C^5H^{10}O^2$, Capronsäuren: $C^6H^{12}O^2$, etc., gar nicht dagegen die Palmitinsä[ure]: $C^{16}H^{32}O^2$, die Stearinsäure: $C^{18}H^{36}O^2$, die Cerotinsäure: $C^{27}H^{54}O^2$,

Farbe der organischen Verbindungen.

Die überwiegende Mehrzahl der organischen Verbindungen is[t] im reinen Zustande ungefärbt oder nur von weisser Farbe. Eine nicht beträchtliche Anzahl, sowohl natürlich vorkommender, als auch k[ünst]lich erzeugter organischer Körper, zeichnet sich jedoch derartig d[urch] intensive Farben aus, dass dieselben als Farbstoffe Verwendung f[inden] können. In einzelnen Fällen ist zwischen der Farbe der gefärbten [Ver]bindungen und der Zusammensetzung derselben ein gewisser Zusam[men]hang aufgefunden worden, in bei Weitem zahlreicheren Fällen war [ein] teres jedoch bisher nicht möglich. Jedenfalls hängt die Farbe [eines] organischen Körpers nicht allein ab von der Natur der Elemente, w[elche] denselben zusammensetzen, sondern wesentlich auch von der G[ruppi]rung der letzteren, oder von der chemischen Constitution der gef[ärbten] Verbindung.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen — die Kohlenwassers[toffe] — pflegen im reinen Zustande ungefärbt zu sein. Dasselbe gilt v[on den] Chlor- und Bromsubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe, w[ogegen] die entsprechenden Jodverbindungen bisweilen eine gelbe ode[r]

braune Farbe besitzen (z. B. Jodoform: CHJ^3). Die zahlreichen Hydroxylabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe — die Alkohole —, welche sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Gruppe OH ableiten, sind ungefärbt, jedoch bedingt nicht selten das gleichzeitige Vorhandensein anderer Elemente, namentlich in der Gruppe der aromatischen Verbindungen, eine mehr oder minder intensive Farbe. Aehnliche Verhältnisse, wie bei den Alkoholen, walten auch bezüglich der Farben ob bei den organischen Säuren.

Ist der Stickstoff in organischen Körpern in Gestalt der Nitrogruppe: NO^2, vorhanden, so sind gewöhnlich nur diejenigen Verbindungen gelb oder gelbroth gefärbt, in denen diese Gruppe durch das Stickstoffatom direct an Kohlenstoff gebunden ist — die Nitroverbindungen — (z. B. Nitrophenol: $C^6H^4{}^{OH}_{NO^2}$, Pikrinsäure: $C^6H^2{}^{OH}_{(NO^2)^3}$), wogegen diejenigen ungefärbt sind, in denen der Stickstoff durch Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden ist — die Salpetersäureäther — (z. B. Schiessbaumwolle, Nitroglycerin).

Die Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper (s. dort), ebenso die Körper, welche hierzu in naher Beziehung stehen, sind meist ungefärbt, dagegen sind zahlreiche Abkömmlinge der sogenannten aromatischen Verbindungen (s. dort) durch intensive Farbe ausgezeichnet, z. B. die Chinone, die Azo-, Nitro- und Nitrosoverbindungen, die Rosanilinabkömmlinge, die Phtaleïne etc.

Geruch und Geschmack organischer Verbindungen.

Beziehungen zwischen dem Geruche organischer Körper und der Constitution derselben sind nur wenig bekannt. Im Allgemeinen besitzen nur solche Verbindungen einen hervortretenden Geruch, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder minder stark verflüchtigen. In vielen Fällen scheint eine Aehnlichkeit der Bestandtheile und der Constitution der betreffenden Körper auch eine gewisse Aehnlichkeit des Geruches zu bedingen. So besitzen z. B. die Kohlenwasserstoffe der verschiedenen Reihen einen Geruch, der bei den einzelnen Gliedern einer und derselben Gruppe ein sehr ähnlicher ist. Dasselbe gilt von den Halogensubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe, welche meist einen chloroformartigen Geruch besitzen. Ebenso lässt sich auch eine gewisse Aehnlichkeit im Geruche erkennen bei verschiedenen Vertretern der Gruppe der Alkohole, der organischen Säuren, der einfachen und zusammengesetzten Aether etc.

Sogenannte scharfe oder stechende Gerüche kommen häufig Körpern zu, die durch eine starke Affinität oder eine grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnet sind, wie z. B. den Säurechloriden, den Aldehyden etc.

Die Aminbasen oder substituirten Ammoniake zeigen fast alle einen Geruch, welcher an die Grundsubstanz derselben, das Ammoniak, erinnert. Zahlreiche Schwefelverbindungen, in denen dieses Element nicht mit Sauerstoff in Verbindung steht — die Mercaptane und Sulfäther —, kennzeichnen sich durch einen penetranten, widrigen Geruch. Im Gegensatze hierzu haben die Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel an Sauerstoff gebunden ist, gewöhnlich gar keinen oder doch nur einen sehr schwachen Geruch.

In zahlreichen Fällen ist die Ursache der Verschiedenheit des Geruches chemisch ähnlicher Substanzen noch vollständig unaufgeklärt. So besitzen z. B. viele ätherische Oele die gleiche Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$ und in Folge dessen auch ein sehr ähnliches chemisches Verhalten, trotzdem ist der Geruch dieser Verbindungen je ein durchaus verschiedener (Terpentinöl, Citronenöl, Bergamottöl, Neroliöl etc.).

Bezüglich des Geschmackes der organischen Verbindungen lassen sich noch weniger allgemeine Gesichtspunkte aufstellen, als dies bei dem Geruche derselben der Fall ist. Auch hier scheint eine Analogie in der chemischen Constitution bisweilen eine Aehnlichkeit in dem Geschmacke zu bedingen. So haben z. B. die in Wasser löslichen organischen Säuren, unabhängig von der Zahl der darin vorhandenen Carboxylgruppen: COOH, einen sauren Geschmack. Anders verhalten sich die Alkohole, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ableiten. Während nämlich die Anfangsglieder der einatomigen Alkohole dieser Reihe einen mehr oder minder geistigen Geschmack besitzen (Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol), haben die mehratomigen Alkohole derselben Gruppe einen ausgeprägt süssen Geschmack (Glycerin, Mannit, Zucker).

Viele organische Verbindungen, welche sich durch einen stechenden Geruch auszeichnen, besitzen auch einen scharfen ätzenden Geschmack. Zahlreiche Körper, die durch die Thätigkeit des pflanzlichen Organismus gebildet werden, haben einen intensiv bitteren Geschmack, z. B. die Bitterstoffe, die Alkaloide, gewisse Glycoside etc.



II.

SPECIELLER THEIL.

A. Organische Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette.

a. Kohlenwasserstoffe.

Der Kohlenstoff unterscheidet sich von allen anderen bis jetzt bekannten Elementen dadurch, dass er eine ausserordentlich grosse Anzahl von Wasserstoffverbindungen zu bilden im Stande ist, indem nicht nur das Kohlenstoffatom selbst, sondern auch die zahlreichen Kohlenstoffkerne (s. S. 39) die sämmtlichen freien Affinitätseinheiten durch Wasserstoff sättigen können. Diese Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs, welche theils gasförmig, theils flüssig, theils fest, jedoch sämmtlich flüchtig sind, bezeichnet man als Kohlenwasserstoffe.

Durch directe Vereinigung lässt sich freier Wasserstoff nur schwierig mit freiem Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen verbinden. Letzteres geschieht nur mit Hülfe eines starken elektrischen Stromes, wenn dieser in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen Kohleelektroden einen Flammenbogen hervorbringt (s. Acetylen). Leichter vollzieht sich die Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, wenn beide Elemente im Momente der Abscheidung zusammentreffen (s. Methan), oder wenn Wasserstoff *in statu nascendi* auf Halogenverbindungen des Kohlenstoffs oder auf Metallverbindungen dieses Elementes, z. B. Kohleeisen, einwirkt.

Je nach der Art der Bindung, durch welche die Kohlenstoffatome in den Molecülen der Kohlenwasserstoffe mit einander vereinigt sind, unterscheidet man hauptsächlich vier Arten von Kohlenwasserstoffen:

1. Die Sumpfgasreihe oder die Reihe der Ethane oder der Paraffine, deren Glieder sämmtliche Kohlenstoffatome nur in einfacher Bindung enthalten (vergl. S. 39), z. B.:

CH^4	CH^3	CH^3
	|	|
	CH^3	CH^2
		|
		CH^3
Methan	**Aethan**	**Propan**

etc.

2. Die **Aethylenreihe** oder die Reihe der **Olefine**, in dene zwei der vorhandenen Kohlenstoffatome durch **eine doppelte Bin dung** zusammengehalten werden (vergl. S. 43), z. B.:

$$\begin{array}{cc} CH^2 & CH^3 \\ \| & | \\ CH^2 & CH \\ & \| \\ & CH^2 \\ \text{Aethylen} & \text{Propylen} \end{array}$$

etc.

3. Die Reihe der **Acetylene**, welche entweder **zwei durc dreifache Bindung** oder **zwei mal zwei durch doppelte Bin dung** mit einander verkettete Kohlenstoffatome enthalten, z. B.:

$$\begin{array}{ccc} CH & CH^3 & CH^3 \\ \equiv & | & | \\ CH & C & CH \\ & \equiv & \| \\ & CH & C \\ & & \| \\ & & CH^2 \\ \text{Acetylen} & \text{Allylen} & \text{Crotonylen} \end{array}$$

etc.

4. Die Reihe der **aromatischen Kohlenwasserstoffe**, welch die Kohlenstoffatome in **ringförmiger Bindung** enthält, inden letztere **abwechselnd durch je eine und durch je zwei** Affinitäts einheiten mit einander verbunden sind, z. B.:

$$\begin{array}{ccc} & HC{=}CH & \\ / & & \backslash \\ HC & & CH \\ \backslash\backslash & & // \\ & HC{-}CH & \end{array}$$

Benzol

1. Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe: C^nH^{2n+2}.

(Ethane oder Paraffine.)

Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, benannt nach der Anfangsgliede derselben, enthalten, wie bereits erwähnt, die Kohlen stoffatome sämmtlich nur in einfacher Bindung. In Folge letztere Eigenschaft ist der Wasserstoffgehalt dieser Gruppe von Kohlen wasserstoffen grösser, als der irgend einer anderen Art dieser Ver bindungen. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Forme C^nH^{2n+2}, worin *n* durch die Zahlen 1 bis mindestens 30 ersetzt sei kann. Die Anfangsglieder dieser Kohlenwasserstoffreihe (bis zu 4 Atome Kohlenstoffgehalt) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; be steigendem Kohlenstoffgehalte (von C^5H^{12} bis $C^{16}H^{34}$) folgen leicht be wegliche Flüssigkeiten von eigenthümlichem, zum Theil schwach äthe

rischem Geruche; die kohlenstoffreichsten Glieder endlich bilden feste, krystallinische Körper, die beim Erhitzen schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sich verflüchtigen. Ein Gemisch letzterer Substanzen findet als Paraffin eine ausgedehnte Verwendung.

Die Bezeichnung Paraffin ist abgeleitet von *parum affinis*: wenig verwandt, da diese festen Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur von verschiedenen, energisch wirkenden Agentien, wie z. B. concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, nicht angegriffen werden. Da auch die flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe sich bei gewöhnlicher Temperatur durch eine ähnliche Widerstandsfähigkeit auszeichnen, so hat man die ganze Reihe dieser Verbindungen als Paraffine bezeichnet.

Da in der Reihe der Ethane die Kohlenstoffatome nur durch je eine Affinitätseinheit aneinander gekettet, die noch übrig bleibenden Valenzen aber sämmtlich durch Wasserstoffatome gesättigt sind, so hat man dieselben auch wohl als die Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe benannt.

Von den Halogenen, besonders vom Chlor, werden die Ethane leicht unter Bildung von Substitutionsproducten angegriffen, indem der Wasserstoff zum Theil oder ganz durch Halogenatome ersetzt wird, z. B.:

$$CH^4 + 2Cl = CH^3Cl + HCl$$
$$CH^4 + 4Cl = CH^2Cl^2 + 2HCl$$
$$CH^4 + 6Cl = CHCl^3 + 3HCl$$
$$CH^4 + 8Cl = CCl^4 + 4HCl$$

Durch Einwirkung von Wasserstoff im *statu nascendi* können die Halogensubstitutionsproducte der Ethane wieder in die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe zurückverwandelt werden, z. B.:

$$CCl^4 + 2H = CHCl^3 + HCl$$
$$CHCl^3 + 2H = CH^2Cl^2 + HCl$$
$$CH^2Cl^2 + 2H = CH^3Cl + HCl$$
$$CH^3Cl + 2H = CH^4 + HCl$$

Findet die Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte statt, so vollzieht sie sich mit solcher Heftigkeit, dass bisweilen Kohle ausgeschieden wird.

In ähnlicher Weise, wie durch Halogene, lassen sich die Wasserstoffatome der Ethane auch durch andere Elementatome oder durch Atomgruppen substituiren. Es entstehen hierdurch ausserordentlich zahlreiche Verbindungen, welche sämmtlich als Abkömmlinge oder Derivate der Ethane zu betrachten sind, und daher auch ebenso wie diese sämmtliche Kohlenstoffatome in nur einfacher Bindung enthalten. Letztere Verbindungen bezeichnet man als die Gruppe der Fettkörper, da einzelne der einbasischen Säuren, welche dieser Classe von Körpern angehören, in den pflanzlichen und thierischen Fetten fertig gebildet vorkommen (s. S. 44).

5*



Die bei der Substitution der Ethane unangegriffen bleibenden Kohlenwasserstoffreste fungiren, je nachdem in den Ethanen ein, zwei, drei oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt sind, als ein-, zwei-, drei- oder mehrwerthige Radicale — Alkoholradicale — (vergl. S. 25 und 39). Die einwerthigen Alkoholradicale oder die sogenannten Alkyle pflegt man gewöhnlich durch die Endung „yl" zu kennzeichnen, die zweiwerthigen oder die sogenannten Alkylene durch die Endung „ylen" oder „ylenyl" und die dreiwerthigen oder die sogenannten Alkine durch die Endung „in", während die den Radicalen entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe die Endung „an" tragen, z. B.:

Kohlenwasserstoffe		Einwerthige Radicale (Alkyle)		Zweiwerthige Radicale (Alkylene)		Dreiwerthige Radicale (Alkine)	
Methan	CH^4	Methyl	CH^3	Methylen	CH^2*)	Methin	CH
Aethan	C^2H^6	Aethyl	C^2H^5	Aethylen	C^2H^4	Aethin	C^2H^3
Propan	C^3H^8	Propyl	C^3H^7	Propylen	C^3H^6	Propin	C^3H^5
Butan	C^4H^{10}	Butyl	C^4H^9	Butylen	C^4H^8	Butin	C^4H^7
Pentan	C^5H^{12}	Pentyl	C^5H^{11}	Pentylen	C^5H^{10}	Pentin	C^5H^9

etc.

Entsprechend den Ethanen, denen, wie bereits erwähnt, die allgemeine Formel C^nH^{2n+2} zukommt, lassen sich auch die ein- und mehrwerthigen Alkoholradicale durch allgemeine Formeln ausdrücken, nämlich die einwerthigen als C^nH^{2n+1}, die zweiwerthigen als C^nH^{2n}, die dreiwerthigen als C^nH^{2n-1} etc.

In Wasser sind die Ethane vollständig oder fast vollständig unlöslich, leichter lösen sich dieselben in Alkohol und besonders leicht in Benzol. Entzündet, verbrennen die Ethane, je nach dem Kohlenstoffgehalte, mit mehr oder minder leuchtender Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Wasser.

Vorkommen und Bildung der Ethane.

Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe finden sich in der Natur in reichlicher Menge vor. Sie verdanken hier ihre Entstehung der Zersetzung kohlenstoffreicher organischer Verbindungen bei Luftabschluss. So kommen z. B. Ethane vor unter den Producten der Fäulniss und der Verwesung, in den Producten der trocknen Destillation kohlenstoffreicher organischer Körper (des Holzes, der Stein- und Braunkohle), sowie als häufige Begleiter der natürlichen Kohlen. Von besonderer Wichtigkeit ist das Vorkommen der Ethane in Gestalt des Erdöles oder Petroleums von Pennsylvanien, welches im natürlichen Zustande dieselben vom Sumpfgas an bis zu den kohlenstoffreichsten Gliedern enthält, und aus dem daher auch bereits zahlreiche Repräsentanten dieser Kohlenwasserstoff-

*) Oder Methylenyl CH^2, Aethylenyl C^2H^4, Propylenyl C^3H^6 etc.



reihe durch fractionirte Destillation isolirt worden sind. Auch feste Paraffine kommen in beträchtlichen Mengen in der Natur vor, und zwar theils gelöst in den Erdölen, theils abgelagert in Gestalt des sogenannten Erdwachses oder Ozokerits. Auch im Pflanzenreiche finden sich Ethane vor. So besteht z. B. das ätherische Oel des Terpentins der *Pinus sabiana* nahezu aus reinem Heptan vom Siedepunkte 98,27° C. und dem specif. Gewichte 0,688 bei 15° C., ebenso scheint auch der feste Bestandtheil des ätherischen Rosenöles zur Gruppe der Ethane (vielleicht $C^{20}H^{42}$) zu gehören.

Obschon es bisher nicht gelungen ist, ein Ethan durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff zu erzeugen, so giebt es doch zahlreiche Methoden, um Ethane künstlich, aus anderen organischen Körpern, darzustellen. Einige dieser Methoden mögen hier Erwähnung finden:

1. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) auf die Halogenverbindungen der Alkoholradicale. Besonders geeignet sind hierzu die Jodide der Alkoholradicale, welche sich leicht aus den ein- oder mehrwerthigen Alkoholen durch Einwirkung von Jodwasserstoff erzeugen lassen. Auf diese Weise kann ein jeder Alkohol leicht in ein Ethan von gleichem Kohlenstoffgehalt verwandelt werden, z. B.:

$C^2H^5.OH$ +	HJ	= C^2H^5J +	H^2O
Aethylalkohol	Jodwasserstoff	Jodäthyl	Wasser
C^2H^5J +	2 H	= C^2H^6 +	HJ
Jodäthyl	Wasserstoff	Aethan	Jodwasserstoff

Auch durch Erhitzen der Jodverbindungen der Alkoholradicale mit Zink und Wasser in geschlossenen Gefässen auf etwa 200°, oder durch Erhitzen derselben mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200 bis 300°, lassen sich Ethane künstlich darstellen, z. B.:

C^4H^9J +	Zn +	H^2O =	C^4H^{10} +	$Zn\begin{cases}J\\OH\end{cases}$
Jodbutyl	Zink	Wasser	Butan	Basisches Jodzink

$C^5H^{11}J$ +	HJ	= C^5H^{12} +	2 J
Jodpentyl	Jodwasserstoff	Pentan	Jod

Ueberhaupt scheinen alle organischen Verbindungen sich in Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe umwandeln zu lassen, wenn sie mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperatur erhitzt werden.

2. Durch vorsichtiges Eintragen der Zinkverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale (Zinkalkyle) in Wasser, z. B.:

$Zn(CH^3)^2$ +	$2H^2O$ =	$2CH^4$ +	$Zn(OH)^2$
Zinkmethyl	Wasser	Methan	Zinkhydroxyd

Die zu dieser Bereitungsweise erforderlichen Zinkverbindungen entstehen beim Erhitzen der Jodverbindungen der betreffenden Alkoholradicale mit überschüssigem Zink und etwas fertigem Zinkalkyl auf 100°.



Nach den meisten der vorstehenden Bildungsweisen erscheinen die Ethane als die Wasserstoffverbindungen der betreffenden Alkoholradicale und werden dieselben auch häufig als solche bezeichnet. So führt z. B. das Methan: CH^4, bisweilen auch die Namen Methylwasserstoff oder Methylhydrür, das Aethan: C^2H^6, den Namen Aethylwasserstoff oder Aethylhydrür, das Butan: C^4H^{10}, den Namen Butylwasserstoff oder Butylhydrür etc. Es ist letztere Bezeichnungsweise wenig glücklich gewählt, weil sie zu der Annahme verleiten könnte, dass in jenen Kohlenwasserstoffen ein Atom Wasserstoff in anderer Weise gebunden sei, als die übrigen, was jedoch durchaus nicht der Fall ist.

3. Eine weitere Methode der künstlichen Darstellung der Ethane besteht darin, dass man die Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale mit Natrium behandelt, oder dieselben mit Zink auf etwa 150⁰ erhitzt, z. B.:

$$2\,CH^3J + 2\,Na = C^2H^6 + 2\,NaJ$$
Jodmethyl Natrium Aethan Jodnatrium

$$C^2H^5J + CH^3J + 2\,Na = C^3H^8 + 2\,NaJ$$
Jodäthyl Jodmethyl Natrium Propan Jodnatrium

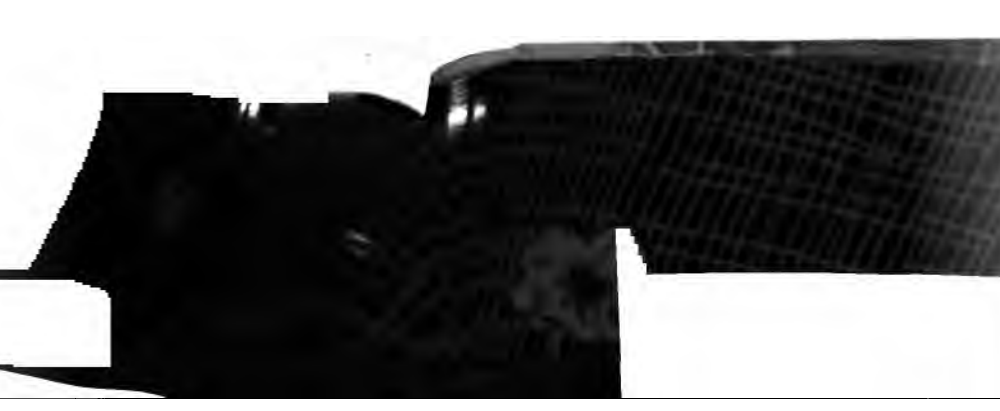
$$2\,C^2H^5J + Zn = C^4H^{10} + ZnJ^2$$
Jodäthyl Zink Butan Jodzink

Nach letzteren Bildungsweisen, welche den Aufbau kohlenstoffreicherer Kohlenwasserstoffe aus kohlenstoffärmeren Verbindungen ermöglichen, erscheinen die Ethane als Verbindungen zweier gleichen oder zweier verschiedenen Alkoholradicale, oder als sogenannte Dialkyle. Man betrachtete die Dialkyle früher als die Radicale selbst, welche man glaubte auf diese Weise isolirt zu haben, bis man sich später durch die Bestimmung der Moleculargrösse und durch das Studium der Eigenschaften dieser Verbindungen überzeugte, dass dieselben nicht identisch, sondern nur polymer mit den Radicalen sind, indem beide zwar die gleiche procentische Zusammensetzung, nicht aber die gleiche Moleculargrösse besitzen.

4. Ethane bilden sich ferner bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung der Alkalisalze einbasischer organischer Säuren, wobei sich am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Pole das Ethan und Kohlensäureanhydrid abscheidet, z. B.:

$$2\begin{array}{l}CH^3\\|\\CO.OK\end{array} + H^2O = \begin{array}{l}CH^3\\|\\CH^3\end{array} + CO^2 + H^2 + K^2CO^3$$
Essigsaures Kalium, Wasser, Aethan, Kohlensäureanhydrid, Wasserstoff, Kohlensaures Kalium

5. Auch bei der trockenen Destillation der Salze der organischen Säuren mit überschüssigem Aetzkali werden Ethane gebildet, z. B.:



$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OK \end{array} + KOH = CH^4 + K^2CO^3$$

Essigsaures Kalium — Kaliumhydroxyd — Methan — Kohlensaures Kalium

Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, in welchen die Kohlenstoffatome nur in einer einfachen Kette aneinander gereiht sind, bei denen somit kein Kohlenstoffatom mit mehr als zwei anderen in Verbindung steht, bezeichnet man als normale Ethane oder als normale Paraffine.

Im isolirten Zustande sind von den Ethanen bekannt:

Methan od. Sumpfgas	CH^4	Nonan od. Nonylwasserstoff	C^9H^{20}
Aethan od. Aethylwasserstoff	C^2H^6	Decan od. Decatylwasserstoff	$C^{10}H^{22}$
Propan od. Propylwasserstoff	C^3H^8	Undecan od. Undecylwasserstoff	$C^{11}H^{24}$
Butan od. Butylwasserstoff	C^4H^{10}	Dodecan od. Laurylwasserstoff	$C^{12}H^{26}$
Pentan od. Pentylwasserstoff	C^5H^{12}	Tridecan od. Cocinylwasserstoff	$C^{13}H^{28}$
Hexan od. Hexylwasserstoff	C^6H^{14}	Tetradecan od. Myristylwasserstoff	$C^{14}H^{30}$
Heptan od. Heptylwasserstoff	C^7H^{16}	Pentadecan od. Benylwasserstoff	$C^{15}H^{32}$
Octan od. Octylwasserstoff	C^8H^{18}	Hekdecan od. Palmitylwasserstoff	$C^{16}H^{34}$

Die festen Kohlenwasserstoffe, $C^{17}H^{36}$ bis $C^{30}H^{62}$, welche wahrscheinlich sämmtlich in dem Paraffin enthalten sind, haben bis jetzt nicht isolirt werden können.

Methan: CH^4.

(C: 75,0; H: 25,0.)

Syn.: Sumpfgas, Grubengas, Methylwasserstoff, Methylhydrür, leichter Kohlenwasserstoff.

Geschichtliches. Das Vorkommen gasförmiger Ausströmungen aus dem Boden und die Brennbarkeit derselben ist bereits im Alterthum beobachtet worden. Die nähere Kenntniss des Sumpfgases ist jedoch erst das Verdienst von Volta (1778) und besonders von Henry (1805), welche dasselbe von anderen brennbaren Gasen unterscheiden lehrten.

Vorkommen. Das Sumpfgas entströmt, wie bereits erwähnt, seit undenklichen Zeiten dem Erdboden an verschiedenen Stellen, so z. B. in Italien, Persien, China, Nord-Amerika etc. Die heiligen Feuer von Baku am Kaspischen Meere sind nichts Anderes als brennendes Sumpfgas, dem Stickstoff, Kohlensäureanhydrid und Dämpfe von Steinöl beigemengt sind. Auch das aus dem Schlamme der Sümpfe und Moräste aufsteigende, durch Fäulniss und Verwesung organischer Substanzen gebildete Gas — Sumpfgas — enthält Methan neben Kohlensäureanhydrid, Stickstoff und zuweilen auch Schwefelwasserstoff. Aehnlichen Ursprungs ist wahrscheinlich auch das aus den sogenannten Schlammvulcanen in grösserer oder geringerer Reinheit entweichende Methan.



Einige nicht schlammige Quellen und Wässer enthalten ebenfalls Methan in grösserer oder geringerer Menge, so z. B. die Schwefelquelle zu Weilbach, die Aachener Kaiserquelle, verschiedene Mineralwässer des Banats, die Fumarolen Toscanas etc. Auch in dem Steinsalze Wieliczka's, dem sogenannten Knistersalze, ist das Vorhandensein von Methan constatirt worden.

In beträchtlicher Menge findet sich das Methan ferner in den Stein- und Braunkohlengruben, wo es in Folge langsamer Zersetzung der Kohlen gebildet wird und sich gemengt mit Stickstoff und Kohlensäureanhydrid in den Spalten und Höhlungen ansammelt. Werden letztere beim Abbau der Kohlen geöffnet, so entströmt das angesammelte Gas nicht selten mit grosser Heftigkeit. Durch Entzündung derartiger, mit Luft gemengter Grubengase (schlagende Wetter oder feurige Schwaden) an den Grubenlichtern, oder durch Pulversprengungen, entstehen jene furchtbaren Explosionen, denen alljährlich, trotz Anwendung der Davy'schen Sicherheitslampe, zahlreiche Menschenleben zum Opfer fallen.

Das Gas, welches den Steinölquellen in reichlicher Menge entströmt, enthält ebenfalls Methan, neben Wasserstoff und Homologen des Methans.

Bildung und Darstellung. Werden organische Substanzen, wie Holz, Torf, Steinkohlen, bituminöse Gesteine, der trocknen Destillation unterworfen, so wird hierbei neben anderen Kohlenwasserstoffen stets auch Methan in reichlicher Menge gebildet. Das Methan ist daher ein wesentlicher Bestandtheil des Leuchtgases.

Synthetisch lässt sich das Methan erhalten durch Leiten eines Gemenges von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über glühendes Kupfer:

$$2H^2S + CS^2 + 8Cu = CH^4 + 4Cu^2S$$

Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Kupfer, Methan, Kupfersulfür

Um Methan darzustellen, erhitzt man in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase ein inniges Gemenge aus 1 Thl. entwässerten essigsauren Natriums und 3 Thln. Natronkalk:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.ONa \end{matrix} + NaOH = CH^4 + Na^2CO^3$$

Essigsaures Natrium, Natriumhydroxyd, Methan, Kohlensaures Natrium

Das auf letztere Weise gewonnene Methan enthält jedoch stets wechselnde Mengen von Wasserstoff und von Aethylen. In vollständiger Reinheit wird das Methan erhalten durch Zersetzung von Zinkmethyl mit Wasser (s. S. 69).

Eigenschaften. Das Methan bildet ein farb- und geruchloses, in Wasser nahezu unlösliches, mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas vom specif. Gewichte 0,559 (Luft = 1). Dasselbe ist bis jetzt noch nicht verflüssigt worden. Mit dem doppelten Volum Sauerstoff oder mit dem zehnfachen Volum Luft gemischt, explodirt das Methan bei Berührung mit einer Flamme mit ausserordentlicher Heftigkeit



(schlagende Wetter s. oben). Chlorgas wirkt im Dunkeln nicht auf Methan ein, im directen Sonnenlichte explodirt jedoch das Gemenge ebenfalls mit grosser Heftigkeit. Im zerstreuten Tageslichte wirkt Chlorgas substituirend auf Methan ein und erzeugt je nach den Mengenverhältnissen Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlormethan: CH^3Cl, CH^2Cl^2, $CHCl^3$ und CCl^4. Aehnlich verhält sich auch das Brom.

Lässt man durch Methan, welches durch Quecksilber abgesperrt ist, anhaltend elektrische Funken schlagen, so wird es unter annähernder Verdoppelung seines Volums in Wasserstoff und sich abscheidende Kohle zerlegt:

$$CH^4 = C + 4H.$$

Mit Luft gemengt kann das Methan ohne nachtheilige Folgen eingeathmet werden.

Aethan: C^2H^6 oder CH^3—CH^3.

(C: 80,0; H: 20,0.)

Syn.: Aethylwasserstoff, Dimethyl.

Das Aethan bildet einen Bestandtheil des Leuchtgases, sowie der aus den Steinölquellen entströmenden gasförmigen Producte. Gelöst ist dasselbe in dem rohen amerikanischen Petroleum enthalten.

Künstlich kann das Aethan nach den auf S. 69 u. f. angegebenen allgemeinen Darstellungsmethoden der Ethane bereitet werden.

Eigenschaften. Das Aethan bildet ein farb- und geruchloses, in Wasser kaum lösliches Gas, welches bis jetzt noch nicht verflüssigt worden ist. Sein specif. Gewicht ist 1,037 (Luft = 1). Angezündet, brennt das Aethan mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme.

Chlor und Brom wirken auf Aethan substituirend ein, ähnlich wie auf Methan.

Propan: C^3H^8 oder CH^3—CH^2—CH^3.

(C: 81,82; H: 18,18.)

Syn.: Propylwasserstoff, Methyl-Aethyl.

Das Propan findet sich in dem rohen amerikanischen Petroleum. Künstlich kann dasselbe ähnlich dem Aethan dargestellt werden.

Das Propan bildet ein farbloses, brennbares, in Alkohol leicht lösliches Gas, welches unterhalb — 17° sich verflüssigen lässt.

Während von den Kohlenwasserstoffen CH^4, C^2H^6 und C^3H^8 der Theorie nach nur je einer existiren kann und in Wirklichkeit auch nur existirt, sind von dem vierten Gliede dieser Reihe: C^4H^{10}, dem Butan oder Butylwasserstoff, bereits zwei Isomere nicht nur möglich, sondern auch wirklich bekannt: normales Butan: CH^3—CH^2—CH^2—CH^3, farbloses, bei + 1° condensirbares Gas, und Isobutan: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}{>}CH{-}CH^3$,

farbloses, bei — 17° condensirbares Gas. Bei dem fünften Gliede der Ethanreihe: C^5H^{12}, steigt die Zahl der Isomeren schon auf drei, beim sechsten Gliede: C^6H^{14}, auf fünf, beim siebenten Gliede: C^7H^{16}, auf neun etc. Mit dem Wachsthume der Kohlenstoffkerne an Kohlenstoffatomen steigert sich somit die Zahl der der Theorie nach möglichen Kohlenwasserstoffe in sehr beträchtlicher Weise. Von diesen Kohlenwasserstoffen sind bis jetzt nur verhältnissmässig wenige im reinen Zustande dargestellt worden und zwar theils durch fractionirte Destillation des amerikanischen Steinöles, theils auf künstlichem Wege nach den auf S. 69 und 70 angegebenen Methoden. Im Nachstehenden mögen nur die Siedepunkte und specif. Gewichte einiger aus dem amerikanischen Petroleum isolirter, vermuthlich sämmtlich normaler Ethane Erwähnung finden.

	Siedepunkt	Specif. Gewicht
Pentan, C^5H^{12}	37 — 39°	0,628 bei 16°
Hexan, C^6H^{14}	70°	0,663 „ 17°
Heptan, C^7H^{16}	97,5 — 99°	0,691 „ 18,5°
Octan, C^8H^{18}	123 — 125°	0,706 „ 15,6°
Nonan, C^9H^{20}	136 — 138°	0,741 „ 15°
Decan, $C^{10}H^{22}$	158 — 162°	0,757 „ 15°
Undecan, $C^{11}H^{24}$	180 — 182°	0,765 „ 16°
Dodecan, $C^{12}H^{26}$	196 — 200°	0,774 „ 17°
Tridecan, $C^{13}H^{28}$	218 — 220°	0,792 „ 20°
Tetradecan, $C^{14}H^{30}$ . . .	236 — 240°	0,809 „ 20°
Pentadecan, $C^{15}H^{32}$ . . .	258 — 262°	0,825 „ 19°
Hekdecan, $C^{16}H^{34}$ . . .	278 — 280°	?

Erdöl.

(Steinöl, Petroleum.)

Mit dem Namen Erdöl, Steinöl oder Petroleum bezeichnet man ein Gemenge flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche an verschiedenen Orten freiwillig oder unfreiwillig aus dem Erdboden quellen.

Geschichtliches. Das Erdöl und sein Verharzungsproduct, das Erdpech, waren als Naturproducte schon in den ältesten Zeiten bekannt und fanden als solche vielfache Verwendung. Die Ausbeutung der amerikanischen Petroleumquellen datirt jedoch erst aus dem Jahre 1857. Für Beleuchtungszwecke findet das Petroleum erst seit dem Jahre 1859 im ausgedehnteren Maasse Verwendung, die gegenwärtig einen solchen



Umfang erlangt hat, dass das Steinöl zu einem Handelsartikel ersten Ranges geworden ist.

Vorkommen. Das Steinöl quillt an vielen Orten in grösserer oder geringerer Menge aus dem Erdboden. Sein Auftreten ist nicht nur in allen Staaten Europas beobachtet worden, sondern auch in Asien, Afrika und besonders in Nord- und Südamerika. In Deutschland finden sich nur spärliche Oelquellen (Tegernsee in Bayern, Sehnde in Hannover, Klein-Schöppenstedt in Braunschweig etc.), ebenso in England, Frankreich und Spanien. In reichlicherer Menge tritt Erdöl in Italien zu Amiamo, unweit Parma, zu Tage, und fand letzteres daselbst bereits vor mehr als 100 Jahren zu Beleuchtungszwecken Verwendung. Grössere Mengen von Erdöl liefern ferner Galizien, die russischen Provinzen des Kaspischen, Schwarzen und Asowschen Meeres (besonders die Halbinsel Apscheron und die Insel Tschelekän im Kaspischen Meere), Syrien, Mesopotamien, Indien, Birma (Rangoon) etc.

In überwiegend grösster Menge kommt jedoch das Erdöl in Süd- und Nordamerika vor, von denen besonders letzteres, vermöge seines unermesslichen Reichthums an diesem Naturproducte, gegenwärtig fast die ganze civilisirte Welt damit versorgt. Der erdölreiche District Nordamerikas erstreckt sich parallel dem Alleghanygebirge vom Ontario-See aus bis zur Grenze von Virginien und Kentucky. Derselbe umfasst daher die westlichen Theile der Staaten New-York, Pennsylvanien und Virginien, sowie die an den Ohio grenzenden Theile Ohios und Kentuckys. Die ergiebigsten Erdölquellen befinden sich in dem Oil-creek-Thale, dessen Hauptplatz Oil-City ist.

In Canada wird das Erdöl besonders am Busen von St. Lorenz und auf der westlichen Seite der zwischen dem Huronen-, Erie- und Ontario-See liegenden Halbinsel gewonnen. Auch in Californien, auf Trinidad, in Peru und in Bolivia kommt Erdöl in grosser Menge vor.

In dem deutschen Handel finden sich besonders zwei Sorten von Erdöl, welche sich sowohl durch ihre Herkunft als auch zum Theil durch die in denselben enthaltenen Bestandtheile unterscheiden, nämlich das amerikanische oder pennsylvanische Steinöl und das italienische oder officinelle Steinöl.

I. Amerikanisches oder pennsylvanisches Steinöl.

Das amerikanische oder pennsylvanische Erdöl ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, und zwar finden sich in dem naturellen Producte die Glieder dieser Reihe vom Methan aufsteigend bis zu den kohlenstoffreichsten Repräsentanten. Die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Kohlenwasserstoffe Methan, Aethan, Propan, Butan



sind zum Theil in dem rohen Erdöle gelöst, zum Theil entweichen sie aus den Erdölquellen. Ausser den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe enthält das amerikanische Erdöl noch kleine Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, von denen bis jetzt das Cumol: $C^6H^5.C^3H^7$ (etwa 0,2 Proc.) mit Sicherheit nachgewiesen ist. Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe scheinen nicht darin vorzukommen. Einzelne Sorten des Roherdöles scheinen ganz sauerstofffrei zu sein, die meisten Sorten enthalten jedoch kleine Mengen sauerstoffhaltiger und bisweilen auch schwefelhaltiger Verbindungen.

Das Rohpetroleum findet sich in Pennsylvanien und den Nachbarstaaten vorzugsweise in den unterirdischen Höhlungen und Klüften eines lockeren der oberen devonischen Schicht angehörenden Sandsteines. In Canada kommt dasselbe in einer dem Silur und Devon angehörenden Kalksteinformation vor. Diese Gesteine sind von Petroleum mehr oder minder durchdrungen.

Behufs Gewinnung des Rohpetroleums treibt man in das Gestein mehr oder minder tiefe Bohrlöcher, aus denen das Erdöl zum Theil freiwillig ausfliesst, zuweilen sogar unter starkem Drucke herausschiesst, oder aus denen es durch Pumpen gehoben wird. An einigen Orten des Oeldistrictes kommen beständig fliessende Quellen vor, an anderen Orten genügt es, Brunnen in den mit Oel getränkten Boden zu graben, um letzteres hierin anzusammeln und alsdann auszuschöpfen.

Ueber die Entstehung des Erdöles sind die Ansichten der verschiedenen Beobachter noch sehr getheilt. Vermuthlich ist dasselbe durch einen langsamen Zersetzungsprocess pflanzlicher und thierischer Organismen, welche im Schoosse der Erde massenweise angehäuft sind, im Laufe der Jahrtausende gebildet worden. Das mit dem Erdöl stets gemeinsam auftretende Salzwasser scheint auf eine Meeresfauna hinzuweisen.

Die überwiegende Mehrzahl der Erdöle kann im naturellen Zustande nicht direct Verwendung finden, sondern muss zuvor einer Reinigung und Scheidung durch fractionirte Destillation unterworfen werden. Letzteres geschieht in den Petroleumraffinerien, besonders zu Cleveland, Pittsburg, New-York. Die Reinigungsmethoden des Roherdöles bestehen in einer successiven Behandlung desselben mit Schwefelsäure und Natronlauge. Hieran schliesst sich alsdann eine fractionirte Destillation, bei welcher das Destillat je nach dem Siedepunkte in verschiedene Fractionen zerlegt wird. Die Siedepunktsgrenzen, innerhalb deren hierbei die einzelnen Fractionen aufgefangen werden, sind nicht scharf bestimmt, sondern hängen ab von der Verwendung, welche die einzelnen Destillate finden sollen. Die bei der Destillation des Rohpetroleums entweichenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden abgeleitet und als Heizmaterial benutzt. Die flüssigen Destillate pflegen, theils in Amerika (vom Leuchtpetroleum aufwärts), theils in Europa (vom Leuchtpetroleum abwärts, die sogenannte Naphta oder Petroleumnaphta) in folgende Fractionen zerlegt zu werden:



1. **Rhigolen, Cymogen,** zwischen 18 und 37° C. siedend.
2. **Canadol, Sherwoodoil,** zwischen 37 und 50° siedend.
3. **Petroleumäther,** zwischen 50 und 60° siedend.
4. **Petroleumbenzin, Gasoline, Gasolen, Gasäther, Kerosolen,** zwischen 60 und 80° siedend.
5. **Ligroine,** zwischen 80 und 120° siedend.
6. **Putzöl, Terpentinölsurrogat,** zwischen 120 und 150° siedend.
7. **Leuchtpetroleum,** zwischen 150 und 250° siedend.
8. **Schmieröl, Möhrings-Oel,** zwischen 250 und 300° siedend.
9. **Paraffin, Vaseline,** über 300° siedend.

Der Gebrauch der einzelnen Bezeichnungen, namentlich für die niedriger siedenden Antheile des Petroleums, ist häufig ein sehr willkürlicher, so dass nicht selten der eine oder der andere obiger Namen auch für ein niedriger oder höher siedendes Product zur Anwendung kommt [1]).

Die leicht flüchtigen Producte des amerikanischen Steinöles, **Rhigolen, Cymogen, Canadol, Sherwoodoil,** finden, anstatt Schwefelkohlenstoff, Verwendung zum Lösen und Extrahiren von Fetten und fetten Oelen; sie werden ferner benutzt zum **Carburiren** des Leuchtgases, indem man die Leuchtkraft des letzteren durch Imprägniren desselben mit den Dämpfen leicht flüchtiger Petroleumkohlenwasserstoffe erhöht. Auch zur Herstellung von Leuchtgas selbst, sowie zu mancherlei anderen Zwecken, werden die niedrig siedenden Fractionen des Petroleums benutzt.

Petroleumäther.

Syn.: *Aether petrolei*, Petroläther.

Als Petroleumäther bezeichnet man gewöhnlich ein Destillationsproduct des amerikanischen Petroleums, welches zwischen 50 und 60° siedet und ein specif. Gewicht von 0,665 bis 0,670 besitzt. Bisweilen enthält jedoch der sogenannte Petroleumäther auch noch Producte, die unter 50° sieden, und besitzt derselbe in Folge dessen ein specif. Gewicht, welches unter 0,665 (0,660 bis 0,663) liegt. Der Petroleumäther enthält als wesentlichste Bestandtheile die Kohlenwasserstoffe C^5H^{12}: Pentan und C^6H^{14}: Hexan, hat somit Nichts in seiner Zusammensetzung

[1]) Für technische Zwecke findet die Zerlegung der Petroleumnaphta, welche in Barrels aus Amerika nach Europa gebracht wird, jetzt häufig auch in folgende Fractionen statt:

	Siedepunkt	Specif. Gewicht
Petroleumäther Nr. 0	50 — 65°	0,620 — 0,640
Petroleumäther Nr. 1	65 — 72°	0,650 — 0,660
Petroleumäther Nr. 2	72 — 80°	0,660 — 0,680
Petroleumbenzin	80 — 120°	0,690 — 0,700
Ligroine	120 — 130°	0,710 — 0,730
Putzöl	130 — 200°	0,730 — 0,750



gemein mit der Gruppe von organischen Verbindungen, welche man wissenschaftlich als **Aether** bezeichnet.

Eigenschaften. Der Petroleumäther bildet eine farblose, leicht bewegliche, ätherisch riechende, kaum an Petroleum erinnernde, leicht entzündliche Flüssigkeit, welche mit Wasser nicht mischbar ist. In Alkohol von 90 bis 91° löst sich der Petroleumäther etwa im Verhältnisse von 1 : 2,5 bis 1 : 3; mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und fetten Oelen mischt er sich in jedem Mengenverhältnisse.

Beim Aufbewahren an der Luft nimmt der Petroleumäther, besonders unter dem Einflusse des Lichtes, leicht Sauerstoff auf und erleidet in Folge dessen der Siedepunkt und das specif. Gewicht desselben eine Erhöhung. Man bewahre daher den Petroleumäther in wohlverschlossenen Gefässen an einem kühlen, vor Licht geschützten Orte auf. Die leichte Entzündlichkeit dieser Flüssigkeit erfordert besondere Vorsicht bei der Aufbewahrung grösserer Mengen und bei dem Umgiessen derselben aus einem Gefässe in das andere. Man hantire mit Petroleumäther und ähnlichen Flüssigkeiten daher nur bei Tage und vermeide dabei sorgfältig die Annäherung des Gas-, Kerzen- oder Lampenlichtes!

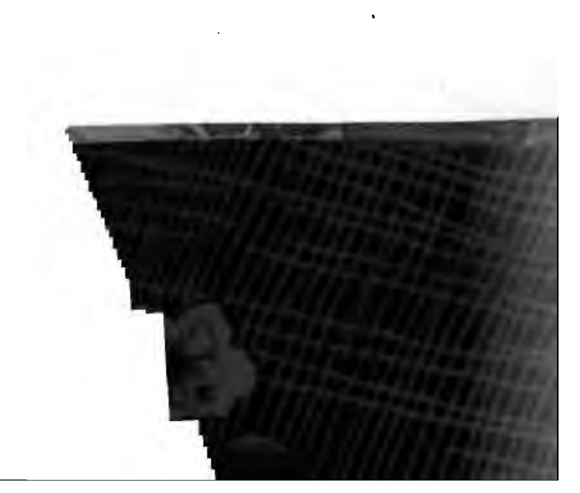
Der Petroleumäther findet Verwendung als locales Anaestheticum, als äusserliches Arzneimittel, zur Entfettung von Wolle, zur Extraction von Fetten und fetten Oelen etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Petroleumäthers ergiebt sich zu-
·chst durch das specifische Gewicht: 0,660 bis 0,670 (vergl. oben) und die
hte und vollständige Flüchtigkeit desselben. Zur Constatirung letzterer
·nschaft giesse man einige Tropfen des zu prüfenden Petroleumäthers auf
lache Hand oder auf ein Stück weisses Fliesspapier; es trete hierbei
·lle und vollständige Verflüchtigung ein, ohne Hinterlassung jedweden
·s, ebenso wenig mache sich auf dem Papiere ein fettiger Rand be-

· kurzen Schütteln mit kalter concentrirter Schwefelsäure mache sich
e Erwärmung, noch eine Färbung des Petroleumäthers oder der
ıre bemerkbar: fremde Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Ver-
ın. Zur Erkennung von Beimengungen leicht flüchtiger Antheile
d Steinkohlentheeröls — Braunkohlen-, Steinkohlenbenzin —,
Schwefel enthält oder Substanzen, die Silberlösung schwärzen
versetze man den Petroleumäther mit $1/4$ seines Volumens alko-
·niaklösung *(Spiritus Dzondii)*, einigen Tropfen salpetersaurer
tauche das in einem langen Reagensglase befindliche Gemisch
ıg in kochend heisses Wasser: es mache sich keine Braun-

ıgungen von Braunkohlen- oder Steinkohlenbenzin machen
·näther schon durch einen unangenehmen Geruch des Prä-
·i der freiwilligen Verdunstung desselben (s. oben), be-

Benzol und verwandte Kohlenwasserstoffe siehe unter



Petroleumbenzin.

Syn.: *Benzinum Petrolei*, *Benzinum*, Benzin, Gasolin, Gasolen, Kerosolin, Kerosolen, Fleckwasser, Brönner'sches Fleckwasser.

Das Petroleumbenzin oder Benzin der meisten Pharmacopöen — nicht zu verwechseln mit Benzol: C^6H^6, einem aromatischen, im Steinkohlentheere enthaltenen Kohlenwasserstoffe — ist der zwischen 60 bis 80° siedende Antheil des amerikanischen Petroleums. Als Petroleumbenzin kommen jedoch häufig auch Destillationsproducte des Petroleums im Handel vor, welche sich unter oder über jenem Siedepunktsintervalle verflüchtigen (vergl. Anm. S. 77).

Das zwischen 60 und 80° siedende Petroleumbenzin enthält besonders die Ethane Hexan: C^6H^{14} und Heptan: C^7H^{16}.

Eigenschaften. Das Petroleumbenzin stimmt in seinen Eigenschaften mehr oder minder vollständig mit denen des Petroleumäthers überein, mit welchem es sich häufig vermengt im Handel findet. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, leicht entzündliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,68 bis 0,70. In Wasser ist das Petroleumbenzin unlöslich, in Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst es sich im Verhältnisse von 1 : 5 bis 1 : 6 [1]. Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und fette Oele lösen dasselbe leicht und in jedem Verhältnisse auf. Jod wird von dem Petroleumbenzin mit fuchsinrother Farbe gelöst.

An der Luft und am Lichte zeigt das Petroleumbenzin die gleiche Oxydationsfähigkeit, wie der Petroleumäther.

Das Petroleumbenzin dient als Fleckwasser zur Entfernung von Fett- und Schmutzflecken — zur chemischen Wäsche —.

Prüfung. Die Prüfung des Petroleumbenzins ist entsprechend der des Petroleumäthers auszuführen.

Von dem Benzol: C^6H^6, unterscheidet sich das Petroleumbenzin durch die Löslichkeit in Alkohol, indem ersteres schon mit einem halben Volum Alkohol eine klare Mischung liefert, das Petroleumbenzin dagegen, wie bereits erwähnt, das 5- bis 6fache Volum hierzu erfordert. Ein noch schärferer Unterschied tritt zwischen den beiden, nur in dem Namen, durchaus aber nicht in der Zusammensetzung ähnlichen Producten hervor, in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Isatin (Zersetzungsproduct des Indigos, s. dort). Löst man nämlich eine Spur Isatin etwa in der 30fachen Menge concentrirter Schwefelsäure, fügt hierzu eine Spur Benzol und schüttelt die Mischung einige Zeit in der Kälte, so macht sich eine intensive Blaufärbung in Folge der Bildung von Indophenin bemerkbar (A. Baeyer):

$$\underset{\text{Isatin}}{C^8H^5NO^2} + \underset{\text{Benzol}}{2\,C^6H^6} = \underset{\text{Indophenin}}{C^{20}H^{15}NO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

[1] Es scheinen jedoch auch Petroleumbenzine von geringerer Alkohollöslichkeit im Handel vorzukommen, wenigstens giebt Hager dieselbe als 1 : 9 bis 1 : 10 an.

Die Homologen des Benzols, wie Toluol, Xylol etc., ebenso die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, verursachen unter obigen Bedingungen keine Blaufärbung. Führt man obige Reaction mit einem benzolhaltigen Petroleumbenzin aus, so zeigt sich bei Anwendung von etwa 1 ccm desselben, je nach der Menge des vorhandenen Benzols, eine gelblichgrüne, grüne, blaugrüne bis blaue Färbung des Isatin-Schwefelsäuregemisches. Bringt man gleichzeitig einen Parallelversuch mit reinem Petroleumbenzin zur Ausführung, so lässt sich noch eine Beimengung von 2 bis 3 Proc. Benzol in dem zu prüfenden Präparate erkennen.

Eine Beimengung von sogenanntem Steinkohlenbenzin (Benzol und seinen Homologen), ebenso von Braunkohlenbenzin lässt sich in dem Petroleumbenzin schon durch die verminderte Flüchtigkeit und den nach dem Verdunsten zurückbleibenden, unangenehmen Geruch erkennen. Schärfer kann der Nachweis, speciell von beigemengtem Steinkohlenbenzin, leicht in folgender Weise geführt werden: Etwa 1 ccm des zu prüfenden Petroleumbenzins trage man in die 5- bis 10fache Menge eines Gemisches aus 2 Thln. roher Salpetersäure und 1 Thl. englischer Schwefelsäure ein, erwärme die Flüssigkeit gelinde und verdünne sie schliesslich mit der 3- bis 4fachen Menge Wassers. Bei Anwesenheit von Benzol und seiner Homologen entstehen aus diesen, unter Entwickelung rother Dämpfe, gelbe Nitroverbindungen, welche leicht an dem intensiven, bittermandelölartigen Geruche zu erkennen sind. Reines Petroleumbenzin wird bei obiger Behandlung kaum verändert. Obige Probe gewinnt an Schärfe, wenn dieselbe zum Vergleiche in gleicher Weise mit einem notorisch reinen Petroleumbenzine ausgeführt und der Geruch beider Proben alsdann verglichen wird.

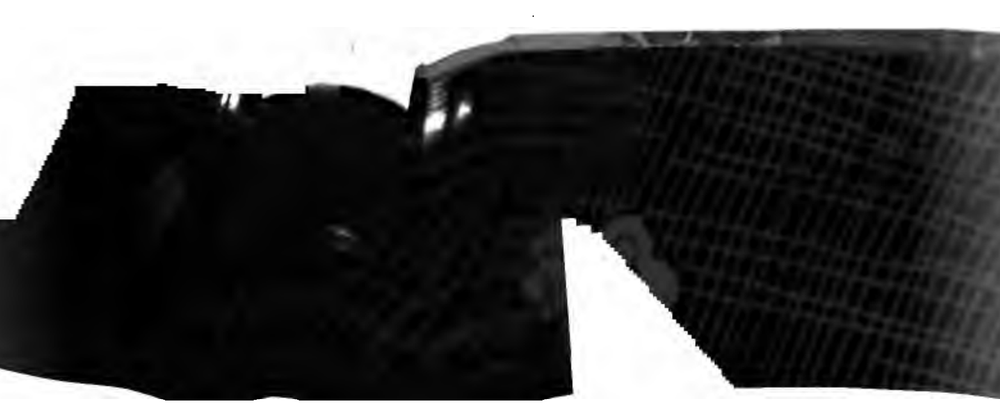
Ueber den Nachweis von Destillationsproducten der Braunkohle — Braunkohlenbenzin — s. unter Petroleumäther.

Der zwischen 80 und 120° C. siedende Theil des amerikanischen Petroleums — Ligroïne —, welcher technisch häufig ebenfalls als Benzin bezeichnet wird (vergl. Anm. S. 77), dient zu den gleichen Zwecken, wie das Benzin der Pharmacopöen, ferner in der Färberei, in den Gummiwaarenfabriken etc. Eine zwischen 120 und 130° siedende Petroleumfraction findet auch Verwendung zur Bereitung von Leuchtgas — Petroleumgas —, sowie zur Speisung der sogenannten Ligroïnlampen. Das zwischen 120 und 150° C. aufgefangene, als Putzöl bezeichnete Petroleumdestillationsproduct dient zum Reinigen von Maschinentheilen, sowie als Surrogat des Terpentinöls, zum Lösen von Asphalt, Kautschuk, Terpentin, zum Verdünnen von Oelfarben, Lacken etc.

Leuchtpetroleum.

Syn.: *Petroleum americanum*, amerikanisches Erd- oder Steinöl, raffinirtes Petroleum.

Das raffinirte Petroleum, welches in ausgedehntem Maasse als Leuchtmaterial, seltener zum Vertilgen von Wanzen, Flöhen etc. und in der Veterinärpraxis Verwendung findet, ist eine farblose oder schwach gelbliche, bläulich fluorescirende, leicht bewegliche, eigenthümlich unangenehm riechende, zwischen 150 und 250° C. siedende Flüssigkeit, deren specif. Gewicht zwischen 0,78 bis 0,82 schwankt.



Das Leuchtpetroleum (**Kerosin, Kerosinöl**) enthält besonders die Kohlenwasserstoffe C^9H^{20} bis $C^{15}H^{32}$, ferner kleine Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, namentlich Cumol, etwa 0,2 Proc.

In Wasser ist das Leuchtpetroleum unlöslich, auch Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst nur wenig davon auf. Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und fette Oele lösen dasselbe leicht und in jedem Mengenverhältnisse. Von den Harzen und verwandten Stoffen löst das Leuchtpetroleum nur Asphalt, Elemiharz und Terpentin in beträchtlicher Menge; Kautschuk erweicht zunächst, quillt alsdann auf, und löst sich schliesslich in der Wärme vollständig darin.

Durch Einwirkung der Luft bilden sich besonders aus den höher siedenden Bestandtheilen des Leuchtpetroleums nicht unbeträchtliche Mengen sauerstoffhaltiger, saurer Verbindungen. In Folge dessen löst Petroleum, welches dem Einflusse der Luft ausgesetzt war, Metalle, wie z. B. Blei, Zink, Zinn, Kupfer, Magnesium und Natrium.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Leuchtpetroleums ergiebt sich zunächst durch die Farbe, den Geruch, die neutrale Reaction, das specif. Gewicht, welches bei guten Handelssorten zwischen 0,79 und 0,81 liegt, und den Siedepunkt: 150 bis 250°. Gutes Steinöl geht bei der Destillation (s. I. anorg. Th., S. 19) vollständig oder nahezu vollständig zwischen 150 und 250° C. über. Producte, welche unter 150° sieden, erhöhen die Feuergefährlichkeit (s. unten), Producte, die über 250° sieden, beeinträchtigen das normale Brennen und nicht selten auch die Leuchtkraft. Ammoniakalische Silberlösung (s. unter Petroleumäther) verhalte sich beim Erwärmen mit Petroleum indifferent. Die Anwesenheit von schwefelhaltigen Oelen oder von Destillationsproducten aus Torf, Braunkohle oder bituminösem Schiefer: Photogen, Solaröl etc. würde eine Schwärzung der Silberlösung bewirken. Das Vorhandensein letzterer Producte würde sich auch beim Vermischen des zu prüfenden Petroleums mit einem gleichen Volum concentrirter, reiner Schwefelsäure (1,840 specif. Gew.) bemerkbar machen, indem bei gutem Leuchtpetroleum nur eine Erwärmung um wenige Grade, anderenfalls aber eine Temperaturerhöhung des Gemisches um 20, 30 und mehr Grade, je nach der Menge jener Producte, stattfindet. Schwefelsäure und Petroleum nehmen bei dieser Probe gewöhnlich eine röthliche oder bräunliche Farbe an.

Von besonderer Wichtigkeit ist bei der Prüfung des Leuchtpetroleums die Ermittelung der **Entflammungstemperatur.** Letztere liegt bei gutem Petroleum zwischen 35 und 38° C.; liegt die Entflammungstemperatur des Petroleums beträchtlich unter 35°, so ist ein derartiges Product wegen seiner Feuergefährlichkeit zu verwerfen, da die unter 35° aus dem Petroleum entweichenden Gase unter Umständen in dem Reservoir der brennenden Lampe Feuer fangen und so zu Explosionen Veranlassung geben können. Um die Entflammungstemperatur des Petroleums zu ermitteln, fülle man damit ein etwa 50 ccm fassendes Becherglas nahezu bis an den Rand an, bedecke letzteres mit einem möglichst anschliessenden übergreifenden Metalldeckel von beistehender Form (Fig. 11), senke durch die runde Oeffnung *a* ein Thermo-

Fig. 11.



meter in das zu prüfende Petroleum ein und erwärme alsdann das Becherglas langsam im Wasserbade (das Becherglas tauche möglichst tief in das Wasserbad ein). Zeigt das Thermometer eine Temperatur von etwa 30° C. an, so fahre man von Zeit zu Zeit mit einem brennenden Streichhölzchen oder besser mit einer sehr kleinen Gasflamme[1]) dicht über die Spaltöffnungen *bb*, und beobachte den Moment, in welchem sich die entweichenden Dämpfe entzünden. Aus dem Stande des Thermometers in dem Momente der Entzündung ergiebt sich alsdann unmittelbar die Entflammungstemperatur des geprüften Petroleums. Diese Prüfung ist alsdann zur grösseren Sicherheit mit einer neuen Quantität Petroleum zu wiederholen.

Für viele Zwecke ist auch folgende empirische Prüfungsmethode des Petroleums auf seine Entzündungstemperatur genügend. Man giesse bei Wohnzimmertemperatur (17 bis 18° C.) in ein flaches Gefäss (eine Untertasse) eine 1 cm hohe Schicht des zu prüfenden Petroleums und lasse in dasselbe ein brennendes Zündhölzchen hineinfallen. Bei gutem Petroleum sinkt letzteres verlöschend darin unter, ohne dasselbe zu entzünden.

Paraffin.

Als Paraffin, abgeleitet von *parum affinis* (s. S. 67), bezeichnet man ein über 300° C. siedendes Gemenge von festen Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, denen meist Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in grösserer oder kleinerer Menge beigemengt sind.

Geschichtliches. Das Vorkommen des Paraffins im Erdöle von Tegernsee ist bereits im Jahre 1820 von Buchner beobachtet worden. Der Name Paraffin ist jedoch erst im Jahre 1830 von Karl von Reichenbach für ein Product gebraucht worden, welches dieser Forscher in dem Buchenholztheere auffand. Die fabrikmässige Darstellung des Paraffins (1847), welche in der zweiten Hälfte der funfziger Jahre besonders in der Provinz Sachsen einen grossen Aufschwung nahm, ist das Verdienst des englischen Chemikers Young.

Vorkommen. Das Paraffin findet sich gelöst in grösserer oder kleinerer Menge in dem Erdöle. In fester Form kommt dasselbe unter dem Namen Erdwachs oder Ozokerit in verschiedenen Gegenden vor, z. B. in Galizien, in Siebenbürgen, in der Moldau, auf der Ostküste des Kaspischen Meeres. Die grössten Mengen von Paraffin werden jedoch aus den Producten der trocknen Destillation gewisser Braunkohlensorten, des Torfes, bituminösen Schiefers etc. gewonnen.

Die Zusammensetzung der im Handel vorkommenden Paraffine ist je nach dem Materiale, aus welchem dasselbe bereitet wird, und je nach der Art der Gewinnung eine verschiedene. Das aus dem amerikanischen Petroleum gewonnene Paraffin scheint nur Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe zu enthalten: vermuthlich $C^{20}H^{42}$ bis $C^{27}H^{56}$, wogegen das aus dem indischen Steinöle (das Steinöl von Rangoon in

[1]) Eine derartige kleine Gasflamme lässt sich leicht erzeugen, indem man das Gas in ein Löthrohr eintreten lässt und es alsdann an der Spitze des letzteren entzündet.



Hinterindien enthält bis zu 40 Proc. davon) dargestellte Paraffin, ebenso das aus Ozokerit und aus den Destillationsproducten der Braunkohle, des Torfes etc. bereitete, neben jenen Kohlenwasserstoffen wahrscheinlich noch solche der Aethylenreihe enthält.

Bei der Analyse von Paraffinen verschiedenen Ursprungs wurde folgende procentische Zusammensetzung ermittelt:

	Aus sächsischer Braunkohle	Aus Erdöl (Rangoon-Oel)	Aus Ozokerit	Aus Boghead-kohle	Aus Torf	Aus bituminösem Schiefer
C.	85,02	85,15	85,26	85,10	85,09	85,63
H.	14,98	15,29	14,74	15,20	15,10	14,24

a. Paraffin aus Erdöl. Das aus den hochsiedenden Antheilen des Erdöles durch Abkühlen und Auskrystallisirenlassen gewonnene Hartparaffin führt im Handel den Namen Belmontin.

Vaseline (Cosmoline).

Unter dem Namen Vaseline kommt seit 1875 ein Weichparaffin von salbenartiger Beschaffenheit im Handel vor, welches ebenfalls aus Erdöl, und zwar besonders aus amerikanischem Erdöle, z. B. von der Chesebrough Company in New-York, gewonnen wird. Zur Darstellung dieses Präparates werden die halbflüssigen Rückstände der Petroleumdestillation in eisernen Kesseln an der Luft so lange erhitzt, bis dieselben vollkommen geruchlos geworden sind, und alsdann mittelst Thierkohle bei etwa 50° entfärbt.

Die Vaseline bildet eine geruch- und geschmacklose, salbenartige, weisslichgelbe, nicht ranzig werdende Masse von der Consistenz des Schweinefettes, als dessen Ersatz sie häufig bei Herstellung von Salben etc. Verwendung findet. Die amerikanische Vaseline schmilzt zwischen 33 und 35°, die sogenannte deutsche Vaseline, welche von der Firma Hellfrisch in Offenbach unter dem Namen Virginia-Vaseline fabricirt wird, bei 41 bis 42° C. Letzteres Präparat ist merklich consistenter als das amerikanische und besitzt mehr eine grünlichgelbe Farbe. Gegen Lösungsmittel und gegen Agentien verhält sich die Vaseline ähnlich dem Paraffin (s. unten).

Erhitzt man die Vaseline längere Zeit (15 Stunden) auf 110°, so absorbirt sie Sauerstoff und nimmt in Folge dessen sauren Geruch und saure Reaction an. Nach den Versuchen von Fresenius absorbirten dabei 4,17 g amerikanischer Vaseline 21,8 ccm Sauerstoff, dagegen 4,08 g deutscher Vaseline nur 3,2 ccm Sauerstoff.

Die mit Sauerstoff behandelte amerikanische Vaseline nahm bei obigen Versuchen einen sehr scharfen Geruch an und röthete deren ätherische Lösung feuchtes Lackmuspapier sehr deutlich. Die in gleicher Weise behandelte deutsche Vaseline zeigte sehr schwach sauren Geruch und in ätherischer Lösung kaum erkennbar saure Reaction.

b. Paraffin aus Braunkohlentheer. Der durch trockne Destillation der Braunkohle — Schweelkohle — gewonnene Theer — Braunkohlentheer —



wird zur Paraffingewinnung zunächst, nach Zusatz von 1/4 bis 1/2 Proc. Aetzkalk, einer nochmaligen Destillation unterworfen und hierbei das Destillat nach dem Siedepunkte in zwei Theile, einen paraffinarmen — Rohöl — und einen paraffinreichen — Rohparaffinmasse — zerlegt. Um die so erhaltene Rohparaffinmasse von Carbolsäure, Harz etc. zu befreien, behandelt man dieselbe wiederholt mit 3 bis 5 Proc. Schwefelsäure, hierauf mit Natronlauge und destillirt schliesslich die auf diese Weise gereinigte Masse von Neuem. Aus letzterem Destillate scheidet sich alsdann das Paraffin, bei längerem Stehen an einem kühlen Orte, in schuppigen Krystallen aus, die nach dem Abpressen, durch Zusammenschmelzen mit 10 bis 15 Proc. der flüchtigsten Producte des Braunkohlentheers — Braunkohlenbenzin — und abermaliges Pressen der wieder erkalteten Masse, weiter gereinigt werden.

Als Nebenproducte werden bei der Paraffingewinnung aus Braunkohlentheer reichliche Mengen flüssiger Producte — Mineralöle — erhalten, welche zum Theil zu Beleuchtungszwecken Verwendung finden: Solaröl vom specif. Gewichte 0,825 bis 0,835; Photogen oder deutsches Petroleum vom specif. Gewichte 0,810 bis 0,825; Braunkohlenbenzin vom specif. Gewichte 0,770 bis 0,810. Letztere Producte sind dem Erdöle nahe verwandt, da sie im Wesentlichen ebenfalls aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Diese Mineralöle besitzen jedoch einen unangenehmeren Geruch, als dies bei dem Erdöle der Fall ist; sie enthalten ferner meist auch schwefel- und sauerstoffhaltige Producte, welche schwärzend auf ammoniakalische Silberlösung einwirken (s. S. 78).

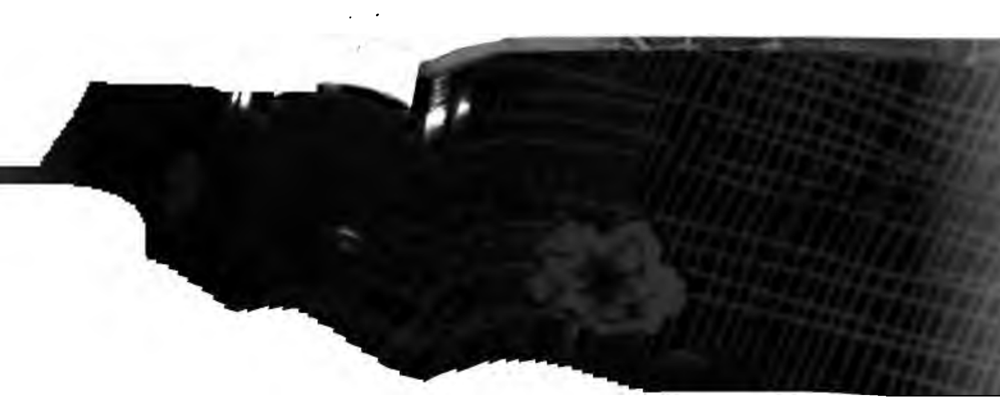
Die Darstellung von Paraffin aus den Producten der trocknen Destillation des Torfes, der Steinkohle und der bituminösen Schiefer geschieht in einer ähnlichen Weise, wie die aus dem Braunkohlentheer.

c. Aus Ozokerit. Das als Ozokerit, Erdwachs oder Naft-Gil natürlich vorkommende Paraffin betitzt je nach seinem Vorkommen verschiedene Härte, Farbe und Beschaffenheit.a Dsselbe tritt auf in blättrigen, fasrigen oder dichten Massen, deren Farbe schwankt zwischen einem reinen Wachsgelb und einem dunklen, grünlichen Braun. Der Schmelzpunkt des Ozokerits schwankt zwischen 50 und 70° C.

Die Reinigung des Ozokerits geschieht entweder durch Destillation, oder durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure und Entfärben der wieder entsäuerten Masse durch Thierkohle. Der auf die letztere Art gereinigte Ozokerit kommt unter dem Namen Ceresin in den Handel, weil derselbe in seinen Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit mit dem Bienenwachse besitzt.

Eigenschaften des Paraffins. Das Paraffin bildet im gereinigten Zustande eine geruch- und geschmacklose, durchscheinende, glänzende Masse von bläulichweisser Farbe und hellem Klange, welche sich nur wenig fettig anfühlt. Die Härte des Paraffins ist grösser als die des Talgs, geringer aber als die des Wachses. Der Schmelzpunkt des Paraffins schwankt je nach seiner Herkunft zwischen 40 und 66° C. Das im Handel befindliche, aus Braunkohlentheer gewonnene Prima- oder Hartparaffin schmilzt gewöhnlich zwischen 54 und 60°, das aus Erdöl bereitete Paraffin — Belmontin — meist zwischen 42 und 45° C., indessen sind auch Erdölparaffine im Handel, welche erst bei 61° C. schmelzen, wie z. B. das aus Rangoon-Erdöl bereitete. Der Ozokerit liefert ein Paraffin vom Schmelzpunkte 60 bis 65,5° C. Je nach dem Schmelzpunkte variirt das specif. Gewicht des Paraffins zwischen 0,870 und 0,910.

In Wasser ist das Paraffin unlöslich, auch Alkohol löst nur wenig davon auf (100 Thle. kochender Weingeist lösen 3 Thle. Paraffin). In



Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, fetten Oelen und vor allen in leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen, wie Petroleumäther, Benzin etc., löst sich das Paraffin leicht auf. Aus gesättigten Lösungen scheidet sich das Paraffin in glänzenden, blättrigen, rhombischen Krystallen aus. Mit Wachs, Wallrath, Fett und Harzen mischt sich das Paraffin im geschmolzenen Zustande in jedem Mengenverhältnisse.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Paraffin von concentrirten Säuren und Alkalien nicht verändert, erst bei stärkerem und anhaltendem Erhitzen wird es von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure angegriffen. Letztere führt es in Säuren der Fettkörpergruppe über. Chlor und Brom wirken nur auf geschmolzenes Paraffin ein, unter Entwickelung von Chlor- und Bromwasserstoff und Bildung von Halogenabkömmlingen. Beim Erhitzen mit Schwefel entwickelt das Paraffin Schwefelwasserstoff.

Das Paraffin siedet über 300° und destillirt unzersetzt über. An der Luft längere Zeit erhitzt, färbt es sich unter Aufnahme von Sauerstoff braun bis schwarz.

Anwendung des Paraffins. Die härteren Paraffinsorten finden hauptsächlich Verwendung zur Fabrikation von Kerzen — Paraffinkerzen —, in verhältnissmässig geringer Menge, besonders in Gestalt des aus Ozokerit gewonnenen Ceserins (s. oben), dient es als Ersatz des weissen Wachses. Die weicheren Paraffinsorten finden ausgedehnte Verwendung als Zusätze zu Wachs und Stearin, zum Imprägniren von Papier, Holz, Gyps, Leder und Geweben, zur Aufnahme gewisser Parfüms — Enfleurage von Reseda, Veilchen, Jasmin etc. —, als Schmiermittel für Maschinen etc.

In den Laboratorien wendet man das Paraffin an als Bad, zur Erzeugung constanter hoher Temperaturen — Paraffinbäder —, zum luftdichten Verschluss von Flaschen und Apparaten, zum Ueberziehen von Korkstopfen etc.

Als Mineraltalg findet ein Gemenge von Ozokeritparaffin und Solaröl als Schmiermittel für Maschinen Verwendung. Zum gleichen Zwecke dienen die Producte, welche als Paraffinöl, Vulcanöl, Phoenix-oil, Globe-oil, Schmieröl, Lubricating-oil, Belmontinöl etc. im Handel vorkommen und sämmtlich aus paraffinhaltigem Solaröl oder hochsiedendem Petroleum bestehen. Astraloil, Spermoil, Kaiseröl etc. bestehen aus hochsiedendem Petroleum.

II. Italienisches oder officinelles Steinöl.

Syn.: *Oleum petrae, oleum petrae italicum, oleum petrae officinale, petroleum crudum*, Bergöl, Bergnaphta.

Das zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Erdöl kommt besonders aus Italien (Amiamo unweit Parma), ferner aus Galizien, Sie-



benbürgen und Rumänien in den Handel. Dasselbe findet in naturellem, d. h. unrectificirtem Zustande Verwendung.

Eigenschaften. Das officinelle Steinöl bildet eine klare gelbliche oder röthliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Erdharzgeruche und schön blauer Fluorescenz. Das specif. Gewicht desselben schwankt zwischen 0,75 und 0,85. Das officinelle Steinöl ist ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe und der Aethylenreihe, denen kleinere oder grössere Mengen sauerstoffhaltiger, harzartiger Producte, sogenannte Erdharze, beigemengt sind. Letztere Bestandtheile bedingen die schwachsaure Reaction dieser Erdölsorten. Die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Kohlenwasserstoffe scheinen in dem italienischen Erdöle zu fehlen, wenigstens beginnt dasselbe erst gegen 90° zu sieden.

In Wasser ist das officinelle Steinöl unlöslich, auch in Alkohol von 90 Proc. löst es sich nur wenig auf. In Aether, in Schwefelkohlenstoff, in Chloroform, in absolutem Alkohol und in fetten und ätherischen Oelen löst sich das officinelle Steinöl leicht und in jedem Mengenverhältnisse. Entzündet, brennt es mit leuchtender, etwas russender Flamme. An der Luft aufbewahrt, verdickt sich das officinelle Petroleum langsam, unter Aufnahme von Sauerstoff.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des officinellen Steinöles ergiebt sich zunächst durch die Farbe: gelblich bis röthlich, den eigenthümlichen Erdharzgeruch, die stark blaue Fluorescenz, das specif. Gewicht 0,75 bis 0,85 und die nahezu vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen in einem offenen Schälchen im Wasserbade.

Mit einem gleichen Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure geschüttelt mache sich keine Erwärmung des Gemisches bemerkbar. In Folge des Erdharzgehaltes nimmt die Schwefelsäure hierbei eine braune bis schwarze Farbe an, wogegen das Erdöl selbst keine Veränderung erleidet und sich daher in der Ruhe meist sehr rasch mit der ursprünglichen Farbe von der Säure abhebt: amerikanisches Petroleum etc.

2. Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe: C^nH^{2n}.

(Alkylene oder Olefine.)

Die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, so benannt nach dem Anfangsgliede derselben, unterscheiden sich von den entsprechenden Verbindungen der Sumpfgasreihe durch einen Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff und durch eine doppelte Bindung, welche zwei der vorhandenen Kohlenstoffatome mit einander vereinigt, z. B.:

$$\begin{array}{cccc}
CH^3 & CH^2 & CH^3 & CH^3 \\
| & \| & | & | \\
CH^3 & CH^2 & CH^2 & CH \\
 & & | & \| \\
 & & CH^3 & CH^2 \\
\text{Aethan} & \text{Aethylen} & \text{Propan} & \text{Propylen} \\
C^2H^6 & C^2H^4 & C^3H^8 & C^3H^6
\end{array}$$



Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, welche bei sämmtlichen Gliedern procentisch die gleiche ist: C : 85,71; H : 14,29, entspricht der allgemeinen Formel $C^n H^{2n}$, worin n durch die Zahlen 1 bis mindestens 30 ersetzt sein kann. Die Anfangsglieder dieser Kohlenwasserstoffreihe (bis zu 4 Atomen Kohlenstoffgehalt) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die kohlenstoffreicheren Glieder (von C^5H^{10} bis $C^{16}H^{32}$) bilden Flüssigkeiten und die kohlenstoffreichsten Vertreter dieser Kohlenwasserstoffreihe feste, krystallinische Körper, die beim Erhitzen schmelzen und bei höherer Temperatur zum Theil unzersetzt flüchtig sind.

Charakteristisch ist für die Alkylene das Verhalten gegen Halogene, besonders gegen Chlor und Brom. Kommt Chlor oder Brom mit einem Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe zusammen, so findet bei gewöhnlicher Temperatur eine Addition von zwei Halogenatomen und hierdurch eine Aufhebung der ursprünglich vorhandenen doppelten Bindung statt. Bei den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe findet unter analogen Verhältnissen eine Substitution statt, unter Entwickelung von Halogenwasserstoff, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} + 2\,Cl = \begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$$

Aethylen Chlor Aethylenchlorid

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + 2\,Cl = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} + HCl$$

Aethan Chlor Chloräthyl Chlorwasserstoff

Die durch Einwirkung der Halogene (Chlor, Brom, Jod) auf Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe gebildeten Halogenadditionsproducte sind zum Theil identisch, zum Theil nur isomer mit den entsprechenden Disubstitutionsproducten der Sumpfgaskohlenwasserstoffe. So ist z. B. das durch Addition von Aethylen und Chlor entstehende Aethylenchlorid isomer mit dem durch Substitution von Aethan entstehenden Dichloräthan oder Aethylidenchlorid:

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix}$$

Aethylenchlorid $C^2H^4Cl^2$ — Dichloräthan oder Aethylidenchlorid $C^2H^4Cl^2$

Da die Halogenadditionsproducte der Alkylene nicht mit Wasser mischbar sind, sich letzterem gegenüber also wie ein Oel verhalten, so wurde das Aethylen: C^2H^4, als ölbildendes Gas bezeichnet und in Anschluss hieran die ganze Gruppe der Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} Olefine genannt.

Aehnlich wie die Halogene mit den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe mit Leichtigkeit, unter Aufhebung der doppelten Bindung,



Additionsproducte zu bilden im Stande sind,, vermögen dies auch die Halogenwasserstoffe (Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff), die Schwefelsäure (namentlich bei gelinder Wärme) und die unterchlorige Säure.

Die durch Vereinigung der Alkylene mit Halogenwasserstoff entstehenden Additionsproducte sind identisch mit den entsprechenden Monosubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, so ist z. B. der nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array} + HCl = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

Aethylen — Chlorwasserstoff — Aethylenchlorwasserstoff

entstehende Aethylenchlorwasserstoff identisch mit dem durch Substitution des Aethans: C^2H^6, gebildeten Monochloräthan.

Die Additionsproducte der Alkylene mit Schwefelsäure sind identisch mit den entsprechenden Alkylschwefelsäuren oder Aetherschwefelsäuren (s. dort), z. B. die nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array} + H^2SO^4 = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2.HSO^4 \end{array}$$

Aethylen — Schwefelsäure — Aethylenschwefelsäure

gebildete Aethylenschwefelsäure ist identisch mit der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylalkohol entstehenden Aethyl- oder Aetherschwefelsäure.

Die durch Addition der Alkylene mit unterchloriger Säure entstehenden Producte bezeichnet man als **Halogenhydrate** oder **Chlorhydrine** der Alkylene, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array} + HClO = \begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

Aethylen — Unterchlorige Säure — Aethylenchlorhydrin

Im Vergleiche mit den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe zeichnen sich nach vorstehenden Angaben die Glieder der Aethylenreihe durch eine grosse Reactionsfähigkeit aus, indem letztere, unter **Aufhebung der doppelten Bindung**, leicht **Additionsproducte** liefern, während erstere, die sogenannten Paraffine, unter den gleichen Bedingungen, entweder gar nicht, wie durch Halogenwasserstoffe, Schwefelsäure, unterchlorige Säure etc., verändert werden, oder nur durch **Substitution**, wie durch die Halogene, eine Umwandlung erleiden.

Im Momente der Bildung, zum Theil auch bei der Aufbewahrung, zeigen die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe grosse Neigung zu **polymerisiren**, d. h. die Moleculargrösse durch Vervielfachung zu ändern. So geht z. B. das Aethylen: C^2H^4, leicht über in ein Diäthylen $2\,(C^2H^4)$ und weiter auch in Polyäthylene $n\,(C^2H^4)$ — Aetherin, Aetherol, s. dort —,



das Amylen: C^5H^{10}, in ein Diamylen: $2(C^5H^{10})$, und in ein Triamylen: $3(C^5H^{10})$.

Vorkommen und Bildung der Alkylene.

Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe finden sich fertig gebildet in dem italienischen, galizischen, kleinasiatischen, persischen und indischen Erdöle, ferner kommen dieselben vor in dem Ozokerit oder Erdwachs, und wie es scheint auch in der Bogheadkohle und in der Cannelkohle. Auch im Pflanzenreiche scheinen kohlenstoffreiche Alkylene in geringer Menge vorzukommen, wenigstens sind in dem Samen von *Heracleum giganteum*, *Heracleum sphondylium*, *Pastinaca sativa* feste, bei 60 bis 71° C. schmelzende Kohlenwasserstoffe der Formel C^nH^{2n} aufgefunden worden.

Alkylene, namentlich die Anfangsglieder dieser Reihe, finden sich ferner in den Producten der trocknen Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen, z. B. des Holzes, der Steinkohle (daher das Vorkommen im Leuchtgase), der Fette und der Harze. In geringerer Menge treten dieselben auch auf bei der Destillation der Salze vieler Fettsäuren etc. Behufs künstlicher Darstellung erhitzt man die einatomigen Alkohole der Fettkörpergruppe mit wasserentziehenden Agentien, wie mit concentrirter Schwefelsäure, Chlorzink etc.; z. B.:

$C^2H^5.OH$	=	C^2H^4	+	H^2O
Aethylalkohol		Aethylen		Wasser
$C^3H^7.OH$	=	C^3H^6	+	H^2O
Propylalkohol		Propylen		Wasser

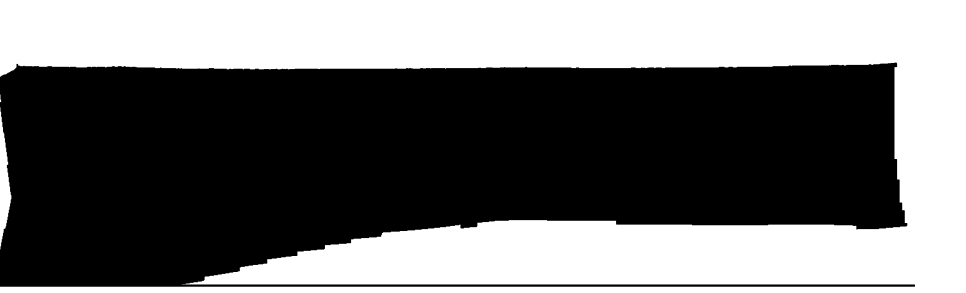
Die kohlenstoffreichen einatomigen Alkohole, welche an und für sich nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, zerfallen schon bei directer trockener Destillation, ohne jedweden Zusatz eines wasserentziehenden Agens, in Wasser und Alkylen.

Auch aus den Halogenverbindungen einwerthiger Alkoholradicale lassen sich Alkylene durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge leicht bereiten, z. B.:

C^2H^5J	+	KOH	=	C^2H^4	+	KJ	+	H^2O
Jodäthyl		Kaliumhydroxyd		Aethylen		Jodkalium		Wasser
C^3H^7J	+	KOH	=	C^3H^6	+	KJ	+	H^2O
Jodpropyl		Kaliumhydroxyd		Propylen		Jodkalium		Wasser

Im isolirten Zustande sind von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe bekannt:

Aethylen	C^2H^4	Nonylen (Pelargylen)	C^9H^{18}
Propylen	C^3H^6	Diamylen	$C^{10}H^{20}$
Butylen	C^4H^8	Dihexylen	$C^{12}H^{24}$
Amylen	C^5H^{10}	Triamylen	$C^{15}H^{30}$
Hexylen (Caproylen)	C^6H^{12}	Ceten	$C^{16}H^{32}$
Heptylen (Oenanthylen)	C^7H^{14}	Ceroten	$C^{27}H^{54}$
Octylen (Caprylen)	C^8H^{16}	Melen	$C^{30}H^{60}$



Das Anfangsglied der Reihe der Alkylene, das Methylen: CH^2, ist nicht bekannt, und wie es scheint überhaupt nicht existenzfähig.

Aethylen: C^2H^4, oder $CH^2{=}CH^2$.)

(C: 85,71; H: 14,29.)

(Syn.: Oelbildendes Gas, Elayl, schweres Kohlenwasserstoffgas.)

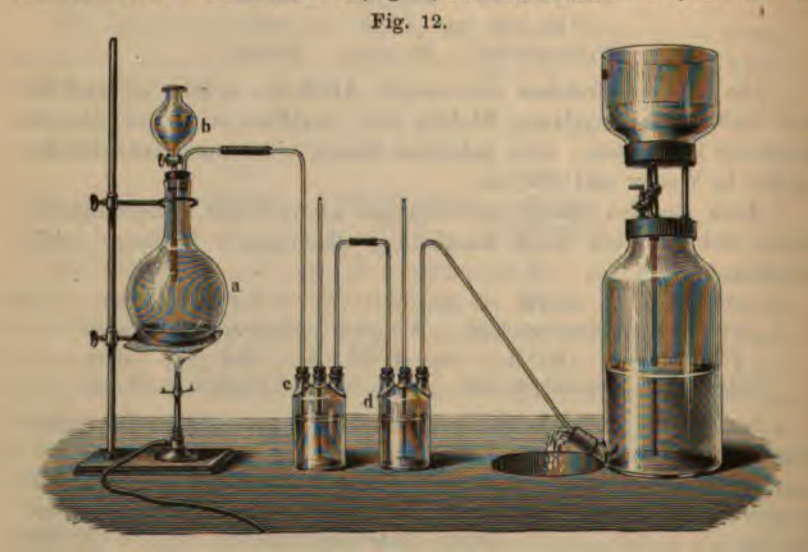
Geschichtliches. Das Aethylen ist im Jahre 1795 durch die holländischen Chemiker Daimann, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh entdeckt und näher untersucht worden.

Da am Anfange dieses Jahrhunderts nur zwei Kohlenwasserstoffe bekannt waren, das Sumpfgas und das Aethylen, bezeichnete man ersteres wegen seines niedrigeren specif. Gewichtes als leichtes Kohlenwasserstoffgas, letzteres dagegen als schweres Kohlenwasserstoffgas.

Das Aethylen ist ein wichtiger Bestandtheil aller Leuchtgase. Es entsteht neben zahlreichen anderen Verbindungen bei der trocknen Destillation der ameisensauren, essigsauren und buttersauren Salze, der Fette, der Harze, des Holzes, der Steinkohlen und vieler anderer kohlenstoffreicher Verbindungen.

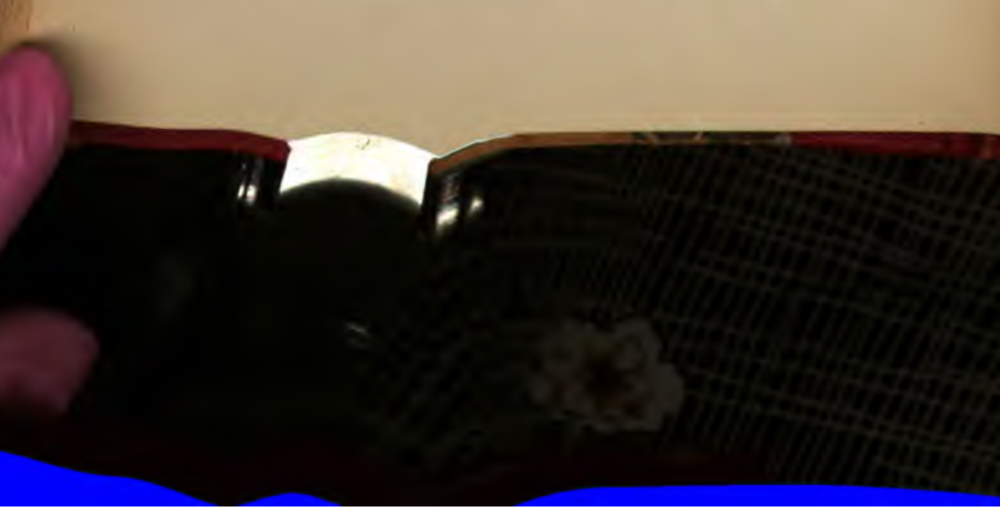
Darstellung. Behufs Darstellung von Aethylen bringt man in einen auf einem Sandbade stehenden Kolben *a* (Fig. 12) von 2 bis 3 Liter Inhalt [1]) ein Gemisch

Fig. 12.



aus 25 g Aethylalkohol und 150 g englischer Schwefelsäure, und setzt diesen durch ein Gasleitungsrohr in Verbindung mit zwei Woulff'schen Flaschen,

[1]) Um ein Uebersteigen des stark schäumenden Inhaltes zu verhüten.



welche beide zu $^2/_3$ mit Natronlauge angefüllt sind, um das neben dem Aethylen gebildete Kohlensäure- und Schwefligsäureanhydrid, sowie die Alkohol- und Aetherdämpfe zurückzuhalten. Die Alkohol- und Aetherdämpfe werden vollständiger noch beseitigt, wenn man vor den beiden mit Natronlauge gefüllten Waschflaschen *c* und *d* noch zwei andere Woulff'sche Flaschen einschaltet, von denen die erste leer, die zweite zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt ist.

Man erhitzt alsdann den Kolben bis zur ruhigen Gasentwickelung und lässt hierauf aus einem Scheidetrichter *b*, welcher in den Stopfen des Entwickelungskolbens *a* eingepasst ist, ein erkaltetes Gemisch gleicher Gewichtstheile Alkohol und englischer Schwefelsäure derartig nachtropfen, dass die Gasentwickelung nicht unterbrochen wird, sondern ruhig weiterschreitet.

Das aus der letzten Woulff'schen Flasche austretende Aethylengas wird entweder in einem Gasometer aufgefangen, oder, falls es zur Darstellung von Aethylenchlorid dienen soll, direct zu dem Chlor geleitet.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylalkohol wird zunächst Aethylschwefelsäure gebildet, welche alsdann beim stärkeren Erhitzen in Aethylen und Schwefelsäure zerfällt:

a) $C^2H^5.OH + H^2SO^4 = C^2H^5.HSO^4 + H^2O$
Aethylalkohol, Schwefelsäure, Aethylschwefelsäure, Wasser

b) $C^2H^5.HSO^4 = C^2H^4 + H^2SO^4$
Aethylschwefelsäure, Aethylen, Schwefelsäure

Es wird somit bei obigem Processe die Schwefelsäure regenerirt und kann letztere daher auf neue Quantitäten des zufliessenden Alkohols in gleicher Weise abermals einwirken und so die Aethylenentwickelung zu einer continuirlichen werden.

Eigenschaften. Das Aethylen ist ein farbloses, schwach ätherisch riechendes Gas, welches an der Luft mit hellleuchtender Flamme verbrennt. Ein Gemisch aus 1 Volum Aethylen und 3 Volum Sauerstoff verbrennt unter heftiger Explosion. Auch beim Zusammenbringen des Aethylens mit stark ozonisirtem Sauerstoff findet heftige Explosion statt. Das specif. Gewicht des Aethylens beträgt 0,9784 (Luft = 1). Bei 0° und einem Drucke von 42,5 Atmosphären verwandelt sich das Aethylen in eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur etwas mehr als $^1/_6$, Alkohol etwas mehr als das $2^1/_2$ fache seines Volums. Auch von Aether wird das Gas in reichlicher Menge absorbirt.

Beim Durchleiten des Aethylens durch ein glühendes Rohr wird es in Sumpfgas und Kohlenstoff gespalten, nebenbei entstehen jedoch auch kleine Mengen von Acetylen und von Wasserstoff. Durch anhaltende Einwirkung des elektrischen Funkens wird das Aethylen, unter Verdoppelung seines Volums, in Wasserstoff und Kohlenstoff zerlegt.

Mit Chlor, Brom, Jod verbindet sich das Aethylen direct zu Aethylenchlorid: $C^2H^4Cl^2$, Aethylenbromid: $C^2H^4Br^2$, Aethylenjodid: $C^2H^4J^2$. Wegen der Fähigkeit, sich mit Chlor zu einer schweren, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, dem Aethylenchlorid, zu vereinigen, hat das Aethylen den Namen ölbildendes Gas erhalten. Mit Chlor-,

Brom-, Jodwasserstoff vereinigt sich das Aethylen allmälig zu Chloräthyl: C^2H^5Cl, Bromäthyl: C^2H^5Br, und Jodäthyl: C^2H^5J.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Aethylen von concentrirter Schwefelsäure nur langsam absorbirt, schneller dagegen bei gelinder Wärme unter Bildung von Aethylschwefelsäure: $C^2H^5.HSO^4$. Wird letztere Verbindung mit Wasser destillirt, so findet eine Regeneration des Aethylalkohols statt. Schwefelsäureanhydrid oder rauchende Schwefelsäure führen das Aethylen in Carbylsulfat oder Aethionsäureanhydrid: $C^2H^4S^2O^6$, über.

Wässerige unterchlorige und unterbromige Säure führen das Aethylen in Aethylenchlorhydrin: $C^2H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$, und Aethylenbromhydrin: $C^2H^4\left\{\begin{matrix}Br\\OH\end{matrix}\right.$, über. Mit Untersalpetersäure vereinigt sich das Aethylen direct zu festem Aethylennitrit: $C^2H^4(NO^2)^2$ (Schmelzp. 37,5° C.).

Leitet man das Aethylen in eine Lösung von Platinchlorür in Salzsäure, so wird es absorbirt unter Bildung von Aethylenplatinchlorür: $C^2H^4.PtCl^2$. Letzteres liefert mit den Chloriden der Alkalimetalle krystallisirbare Doppelsalze, z. B.: $C^2H^4.PtCl^2 + KCl + H^2O$.

Bei der Darstellung des Aethylens bilden sich stets neben der gasförmigen Verbindung C^2H^4 polymere Producte, welche theils flüssig — Aetherol —, theils fest — Aetherin — sind (vergl. Darstellung des Aethyläthers).

Das Propylen: C^3H^6, und das Butylen: C^4H^8, welche beide bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, finden sich ebenso wie das Aethylen in dem Leuchtgase und in den Producten der trocknen Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen. Von dem Butylen: C^4H^8, sind drei Isomere bekannt.

Amylen: C^5H^{10}.

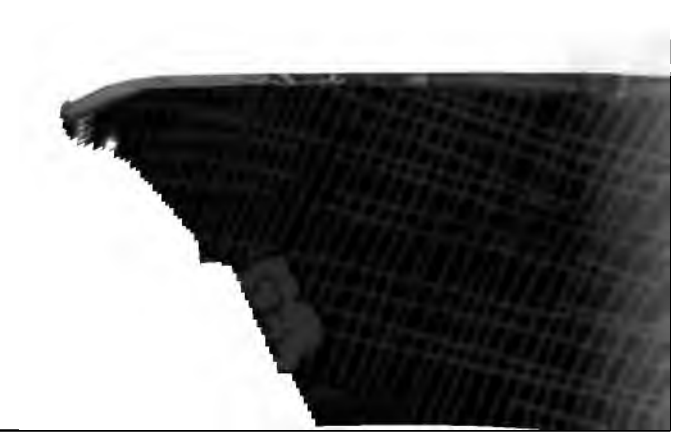
(C: 85,71; H: 14,29.)

Syn.: *Amylenum*, Pentylen, Valeren, Isoamylen, Metamylen, Paraamylen.

Von den fünf, der Theorie nach möglichen Kohlenwasserstoffen der Formel C^5H^{10} hat das Isoamylen: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH—CH{=}CH^2$, auf Vorschlag von Snow (1856) eine beschränkte arzneiliche Anwendung als naestheticum gefunden.

Das Isoamylen entsteht bei der Einwirkung wasserentziehender ·ien, wie Chlorzink oder concentrirte Schwefelsäure auf Gährungs- ·ohol:

$$\underset{\text{Amylalkohol}}{C^5H^{12}O} = \underset{\text{Amylen}}{C^5H^{10}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$



Darstellung. Ein Gemisch gleicher Gewichtstheile sorgfältig gereinigten und entwässerten Gährungsamylalkohols vom Siedepunkte 130° C. und geschmolzenen Chlorzinks werde in einer geräumigen Retorte, welche mit Kühlvorrichtung und Vorlage versehen ist, einige Tage sich selbst überlassen und alsdann im Sandbade der Destillation unterworfen. Das unter sorgfältiger Abkühlung gesammelte Destillat werde hierauf, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, im Wasserbade aus einer Retorte mit eingesenktem Thermometer rectificirt (vergl. Chloroform) und hierbei nur die zwischen 30 und 40° C. übergehenden Antheile aufgefangen.

Eigenschaften. Das Isoamylen bildet eine farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich ätherartig riechende, süsslich schmeckende Flüssigkeit, welche mit leuchtender Flamme brennt. Im reinen Zustande siedet das Isoamylen bei 35° C. und besitzt bei 15° ein specif. Gewicht von 0,660 bis 0,665. In Wasser ist das Isoamylen unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Schon beim Aufbewahren, ebenso beim Schütteln mit mässig concentrirter Schwefelsäure, polymerisirt das Isoamylen mit Leichtigkeit und geht in Diisoamylen: $2(C^5H^{10})$, und Triisoamylen: $3(C^5H^{10})$, über. Gegen Agentien verhält sich das Amylen ähnlich wie das Aethylen.

Von den zahlreichen der Theorie nach möglichen Isomeren der kohlenstoffreicheren Alkylene sind bis jetzt nur sehr wenige bekannt. Das normale Hexylen: C^6H^{12}, aus normalem Hexylalkohol dargestellt, siedet bei 68 bis 70°; das normale Heptylen: C^7H^{14}, aus normalem Heptylalkohol dargestellt, siedet bei 94 bis 96°; das normale Octylen: C^8H^{16}, aus Octylalkohol aus Ricinusöl dargestellt, siedet bei 118 bis 120°; das Ceten: $C^{16}H^{32}$, welches sich bei der Destillation des Cetylalkohols und des Wallraths bildet, siedet bei 275°; das Ceroten: $C^{27}H^{54}$, welches bei der Destillation des chinesischen Wachses entsteht, ist eine krystallinische Substanz, ebenso das bei der Destillation des Bienenwachses auftretende Melen: $C^{30}H^{60}$.

Kohlenstoffreiche Glieder der Aethylenreihe kommen, wie bereits erwähnt, wahrscheinlich auch in dem Paraffin und dem Ozokerit vor (s. S. 82).

Leuchtgas.

Unter Leuchtgas versteht man mit leuchtender Flamme brennbare Gasgemenge, welche bei der trocknen Destillation der Steinkohle, seltener des Holzes, der Harze, der Fette, der Petroleum- und Solarölrückstände erhalten werden. Die Zusammensetzung des Leuchtgases ist je nach der Natur des zur Bereitung verwendeten Materiales und je nach der Art und Weise der Darstellung qualitativ und quantitativ eine verschiedene. Seine Leuchtkraft verdankt das Leuchtgas zum Theil der Anwesenheit mehrerer mit hellleuchtender Flamme brennenden Gase, wie Aethylen, Propylen, Butylen etc., zum Theil der Beimengung dampfförmiger, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Styrol, Naphtalin etc.

Auch die Zusammensetzung des aus Steinkohlen bereiteten, gegenwärtig am meisten zur künstlichen Beleuchtung benutzten Leuchtgases, ist je nach der Beschaffenheit der verwendeten Steinkohle und dem Grade der Erhitzung derselben bei der Darstellung des Gases, eine sehr verschiedene. Die Bestandtheile des gereinigten Steinkohlengases zerfallen in zwei Gruppen, nämlich in solche, welche angezündet mit hellleuchtender Flamme verbrennen, und in solche, die nur mit wenig oder gar nicht leuchtender Flamme verbrennen. Die wichtigsten Vertreter der ersteren Gruppe, welche als schwere Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden, sind Aethylen: C^2H^4, Propylen: C^3H^6, Butylen: C^4H^8, Acetylen: C^2H^2, Allylen: C^3H^4, Crotonylen: C^4H^6, Benzol: C^6H^6, Styrol: C^8H^8, und Naphtalin: $C^{10}H^8$, von denen jedoch nur Aethylen, Propylen, Butylen und Benzoldampf in beträchtlicherer Menge in dem Leuchtgase vorkommen. Zu der zweiten Gruppe der Leuchtgasbestandtheile — verdünnende Bestandtheile — gehört das Sumpfgas: CH^4, der Wasserstoff: H, und das Kohlenoxyd: CO. Ausserdem enthält das gereinigte Steinkohlengas noch kleine Mengen von Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf, Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, sowie bisweilen im mangelhaft gereinigten Zustande auch von Schwefelwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid und anderen Stoffen. Nachstehende Zusammenstellung mag die Zusammensetzung einiger Steinkohlengase illustriren:

	Londoner Leuchtgas (Frankland)		Heidelberger Leuchtgas (Landolt)			
Wasserstoff	35,94	50,05	39,30	41,04	44,00	41,37
Sumpfgas	41,99	32,87	40,56	40,71	38,40	38,30
Kohlenoxyd	10,07	12,89	4,95	7,64	5,73	5,56
Schwere Kohlenwasserstoffe	10,81	3,87	7,19	7,28	7,27	9,34
Stickstoff	—	—	8,00	2,75	4,23	5,43
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—
Kohlensäureanhydrid	1,19	0,32	—	0,58	0,37	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Steinkohlengas.

Geschichtliches. Die Beobachtung, dass beim Erhitzen von Steinkohlen in geschlossenen Gefässen brennbare Gase gebildet werden, ist schon von Clayton (1664) und Shirley (1667), später von Hales



(1726), von Watson, Bischof von Landlaff (1767) und von Lord Dundonald (1786) gemacht worden. Die praktische Verwerthung dieser Beobachtung ist jedoch erst das Verdienst von William Murdoch, welcher im Jahre 1792 sein Haus in Redruth in Cornwall mit Steinkohlengas beleuchtete. Im Jahre 1803 wurde alsdann die Maschinenfabrik in Sobro bei Birmingham und 1805 eine Spinnerei in Manchester durch Steinkohlengas erleuchtet. Nachdem im Jahre 1813 zum Theil die Strassen Londons und im Jahre 1815 zum Theil auch die von Paris durch Gas erleuchtet worden waren, fand die Anwendung des Leuchtgases auch in anderen Städten allmälig Eingang. So erhielten Berlin und Hannover im Jahre 1826, Dresden und Frankfurt a. M. im Jahre 1828 die erste Gasbeleuchtung.

Darstellung. Die Darstellung des rohen Leuchtgases geschieht durch trockne Destillation der Steinkohle in cylindrischen Retorten von Gusseisen oder gewöhnlich von feuerfestem Thon. Ausser gasförmigen Producten — Rohleuchtgas — erhält man hierbei ein wässeriges Destillat, welches Ammoniak, kohlensaures Ammonium, Schwefelammonium etc. in Lösung enthält — Gaswasser oder Ammoniakwasser —, und ferner eine dicke, schwarze, theerartige, unangenehm riechende Flüssigkeit, den Steinkohlentheer. Als Rückstand verbleibt in den Retorten eine poröse, durch anorganische Bestandtheile mehr oder minder verunreinigte Kohle, der sogenannte Coaks oder Coke. Zur Trennung und weiteren Reinigung leitet man die aus den Gasretorten entweichenden flüchtigen Destillationsproducte durch aufsteigende Röhren in Vorlagen, die eine Schicht Wasser enthalten, durch welche die heissen Gase hindurchstreichen müssen. Da eine jede Retorte mit einer solchen Vorlage in Verbindung steht, so sind gleichzeitig hierdurch die einzelnen Retorten von einander abgesperrt.

Aus den Vorlagen fliesst das verdichtete Gaswasser und der Theer durch besondere Röhren in die Theercisterne, während die gasförmigen Producte zur Abkühlung durch ein System auf- und absteigender Röhren nach den Reinigungsapparaten übergeführt werden. Um das in den Retorten gebildete Rohleuchtgas schnell aus denselben zu entfernen — bei längerem Verweilen tritt in Folge der Zersetzung des Aethylens in Kohle und Sumpfgas eine Verminderung der Leuchtkraft ein —, sind die Vorlagen mit einer Luftpumpe — Exhaustor — verbunden.

Aus dem Kühlröhrensysteme gelangt das Leuchtgas zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, Schwefelammoniums, Schwefelkohlenstoffs und des mechanisch mit fortgerissenen Theers in die mit Coaks, welcher beständig mit Wasser befeuchtet wird, gefüllten Waschapparate — Scrubbers —. Da jedoch in den Scrubbers letztere Verunreinigungen des Leuchtgases, besonders die schwefelhaltigen Verbindungen, noch nicht vollständig entfernt werden, so leitet man das Gas zu diesem Zwecke noch über die sogenannte Laming'sche Masse, ein Gemisch aus gelöschtem Aetzkalk, Eisenvitriol und Sägespänen, welches durch 24stündiges Liegen an der Luft oxydirt worden ist, und von hieraus schliesslich in die zur Aufbewahrung bestimmten Gasometer.

Das durch trockne Destillation des Holzes bereitete Leuchtgas — Holzgas — besitzt eine ähnliche Zusammensetzung wie das Steinkohlengas. Dasselbe enthält jedoch weder Ammoniak, noch Schwefelwasserstoff,



Schwefelkohlenstoff oder andere Schwefelverbindungen, dagegen sind in dem Holzgase Homologe des Sumpfgases in beträchtlicher Menge vorhanden.

Das bei der Fabrikation des Leuchtgases aus Steinkohlen als Nebenproduct gewonnene Gas- oder Ammoniakwasser verdankt seinen Gehalt an Ammoniak und Ammoniumverbindungen dem Stickstoffgehalte der angewendeten Steinkohlen. Dasselbe enthält neben freiem Ammoniak besonders kohlensaures Ammonium, ferner Schwefelammonium, Rhodanammonium, Cyanammonium, unterschwefligsaures Ammonium, schwefelsaures Ammonium und Chlorammonium. Das Gaswasser bildet in Folge dieses Gehaltes an Ammoniumverbindungen die Hauptquelle der im Handel befindlichen Ammoniakpräparate.

Der Gas- oder Steinkohlentheer enthält zahlreiche aromatische Kohlenwasserstoffe, Carbolsäure, Anilin und andere sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen (s. unter Benzol), zu deren Darstellung er im ausgedehnten Maasse Verwendung findet.

Der Steinkohlentheer ist eine braunschwarze bis schwarze, dickflüssige Masse von eigenthümlichem, stark empyreumatischem Geruche und von alkalischer Reaction. Sein specif. Gewicht beträgt etwa 1,2. An Wasser giebt der Steinkohlentheer nur wenig Lösliches ab, dagegen löst er sich zum grossen Theil in Alkohol, Aether, Petroleumbenzin, Terpentinöl etc.

Der Steinkohlentheer findet unter den Namen *Pix lithanthracis*, *oleum lithanthracis*, Coaltar eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

3. Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe: C^nH^{2n-2}.

(Acetylene.)

Die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, so benannt nach dem Anfangsgliede derselben, dem Acetylen, unterscheiden sich von denen der Sumpfgasreihe durch einen Mindergehalt an vier, von denen der Aethylenreihe durch einen Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff. Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe enthalten entweder zwei durch dreifache Bindung zusammengehaltene Kohlenstoffatome, oder zweimal zwei Kohlenstoffatome, welche je durch eine doppelte Bindung mit einander vereinigt sind (vergl. S. 66). Die Zusammensetzung sämmtlicher Acetylene entspricht der allgemeinen Formel C^nH^{2n-2}.

Die Acetylene vereinigen sich ebenso wie die Alkylene direct durch Addition mit den Halogenen und den Halogenwasserstoffsäuren, und zwar nehmen sie zunächst ein Molecül derselben auf und gehen so unter Aufhebung von einer der vorhandenen mehrfachen Kohlenstoffbindungen, in Alkylenabkömmlinge über, welche ihrerseits dann sich



nochmals mit einem Molecüle obiger Körper vereinigen können. Die schliesslich durch Addition zweier Molecüle Halogen oder Halogenwasserstoff entstandenen Verbindungen gehören der Gruppe der Fettkörper an, da schliesslich in denselben sämmtliche Kohlenstoffatome nur noch in einfacher Bindung vorhanden sind, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH \\ ||| \\ CH \end{array} + 2\,Br = \begin{array}{c} CHBr \\ || \\ CHBr \end{array}$$

Acetylen — Brom — Acetylendibromid oder Dibromäthylen

$$\begin{array}{c} CHBr \\ || \\ CHBr \end{array} + 2\,Br = \begin{array}{c} CHBr^2 \\ | \\ CHBr^2 \end{array}$$

Acetylendibromid — Brom — Acetylentetrabromid oder Tetrabromäthan

Sehr charakteristisch für das Acetylen und seine Homologen, welche die dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome am Ende der Kette enthalten, sind ferner die meist explosiven Metallderivate (s. unter Acetylen).

Vorkommen und Bildung der Acetylene. Einige Vertreter der Gruppe der Acetylene — das Acetylen: C^2H^2, das Allylen: C^3H^4, und das Crotonylen: C^4H^6, — finden sich unter den Producten der trocknen Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen, und bilden daher Bestandtheile des Leuchtgases.

Künstlich lassen sich die Acetylene darstellen durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die Dibromadditionsproducte oder auf die Monobromsubstitutionsproducte der Alkylene, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{array} + 2\,KOH = \begin{array}{c} CH \\ ||| \\ CH \end{array} + 2\,KBr + 2\,H^2O$$

Aethylenbromid — Kaliumhydroxyd — Acetylen — Bromkalium — Wasser

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ || \\ CHBr \end{array} + KOH = \begin{array}{c} CH \\ ||| \\ CH \end{array} + KBr + H^2O$$

Monobromäthylen — Kaliumhydroxyd — Acetylen — Bromkalium — Wasser

Im isolirten Zustande sind von den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe bis jetzt näher bekannt:

Acetylen	C^2H^2
Allylen	C^3H^4
Crotonylen	C^4H^6
Valerylen	C^5H^8
Hexoylen	C^6H^{10}





Acetylen: C^2H^2, oder $CH{\equiv}CH$.

(C: 92,31; H: 7,69.)

Das Acetylen ist von E. Davy im Jahre 1830 entdeckt, jedoch erst von Bertholet im Jahre 1860 näher untersucht worden.

Das Acetylen ist ein Bestandtheil des Leuchtgases. Dasselbe bildet sich ferner bei der unvollkommenen Verbrennung vieler flüchtiger, organischer Körper.

Das Acetylen ist der einzige Kohlenwasserstoff, welcher durch directe Vereinigung seiner Elemente dargestellt werden kann. Zu diesem Zwecke lässt man in einer Wasserstoffatmosphäre den elektrischen Flammenbogen zwischen Kohleelektroden wirken. Acetylen entsteht ferner bei der Einwirkung von Hitze auf Aethylen und auf Sumpfgas, bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Aethylenbromid und auf Monobromäthylen (s. oben), bei der Elektrolyse der Alkalisalze der Fumarsäure und der Maleinsäure etc.

Das Acetylen ist ein farbloses, unangenehm riechendes, giftiges Gas, welches mit stark leuchtender, russender Flamme brennt. Der Geruch nach Acetylen tritt auf, wenn die Flamme des Bunsen'schen Brenners zurückschlägt und an der unteren Oeffnung weiterbrennt. Das specif. Gewicht des Acetylens beträgt 0,92 (Luft = 1). Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur ein gleiches, Alkohol das sechsfache Volum Acetylen auf. Ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbirt Acetylen in grosser Menge, unter Abscheidung eines rothen, sehr explosiven Niederschlages von Acetylenkupfer: $C^2H^2 . Cu^2O$, aus dem durch Salzsäure reines Acetylen wieder abgeschieden werden kann. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird durch Acetylen weisses Acetylensilber: $C^2H^2 . Ag^2O$, abgeschieden. Nascirender Wasserstoff führt das Acetylen, bei der Einwirkung auf obige Kupferverbindung, in Aethylen über.

Leitet man Acetylen über erhitztes Kalium oder Natrium, so entsteht, unter Freiwerden von Wasserstoff, Acetylenkalium: C^2HK und C^2K^2, und Acetylennatrium: C^2HNa und C^2Na^2, Verbindungen, die durch Wasser mit Heftigkeit in Aetzalkali und Acetylen zerlegt werden.

Beim Zusammentreffen mit Chlor verpufft das Acetylen. Brom führt dasselbe in Acetylendi- und tetrabromid: $C^2H^2Br^2$ und $C^2H^2Br^4$, über; Jod bildet bei 100° festes Acetylendijodid: $C^2H^2J^2$. Mit Schwefelsäure vereinigt sich das Acetylen zu Vinylschwefelsäure: $C^2H^3 . HSO^4$. Bromwasserstoff verbindet sich mit dem Acetylen zu Aethylidenbromid: $C^2H^4Br^2$, Jodwasserstoff zu Monojodäthylen: C^2H^3J, und zu Aethylidenjodid: $C^2H^4J^2$.

Die Homologen des Acetylens, welche der Mehrzahl nach bis jetzt nur wenig untersucht sind, haben kaum ein praktisches Interesse. Das Allylen und das Isoallylen: C^3H^4, sind Gase, die dem Acetylen sehr ähnlich sind; das Crotonylen: C^4H^6, siedet bei 18 bis 20° C.; das Valerylen: C^5H^8, bei 42 bis 45° C.; das Hexoylen: C^6H^{10} bei 78 bis 80° C.; das Diallyl: C^6H^{10}, bei 62,5 bis 63,5° C.

Zu den Acetylenen scheint auch das durch Zersetzung des Coniins erhaltene Conylen: C^8H^{14}, zu gehören.

Von den Kohlenwasserstoffen der Formel C^nH^{2n-4} ist bis jetzt nur einer bekannt, nämlich das Valylen: C^5H^6 (Siedep. 45 bis 50° C.).

Zu der Kohlenwasserstoffgruppe C^nH^{2n-6} mit offener Kette gehört vorläufig nur das Dipropargyl: C^6H^6 (Siedep. 85° C.). Die allgemeine Formel C^nH^{2n-6}



kommt jedoch weiter noch einer Kohlenwasserstoffgruppe zu, in der die Kohlenstoffatome sich in ringförmiger Bindung befinden, nämlich dem Benzol: C^6H^6, und seinen Homologen, oder den sogenannten aromatischen Kohlenwasserstoffen (s. S. 66). Von letzteren Verbindungen wird bei der Besprechung der sogenannten aromatischen Körper die Rede sein.

b. Halogenabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und der Aethylenreihe.

Die Halogensubstitutionsproducte der Ethane entstehen, wie bereits S. 67 erwähnt, zum Theil bei der directen Einwirkung der Halogene auf dieselben, z. B.:

C^2H^6	+	2 Cl	=	C^2H^5Cl	+	HCl
Aethan		Chlor		Monochloräthan		Chlorwasserstoff

Da diese Darstellungsweise sich jedoch nur auf die Gewinnung der Chlorüre und Bromüre erstreckt und auch hierbei meist ein Gemenge von mehreren Substitutionsproducten gebildet wird, so findet sie nur selten eine praktische Anwendung.

Zur Darstellung der Monohalogensubstitutionsproducte der Ethane oder der Halogenverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale geht man gewöhnlich aus von den einatomigen Alkoholen. Letztere werden hierin übergeführt durch Einwirkung gasförmigen Halogenwasserstoffs, besonders in der Wärme, oder noch leichter durch die Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors; z. B.:

$CH^3.OH$	+	HCl	=	CH^3Cl	+	H^2O
Methylalkohol		Chlorwasserstoff		Chlormethyl		Wasser
$C^2H^5.OH$	+	HBr	=	C^2H^5Br	+	H^2O
Aethylalkohol		Bromwasserstoff		Bromäthyl		Wasser
$3\,C^3H^7.OH$	+	PJ^3	=	$3\,C^3H^7J$	+	H^3PO^3
Propylalkohol		Phosphorjodür		Jodpropyl		Phosphorige Säure

Die Dihalogensubstitutionsproducte der Ethane oder die Halogenverbindungen der zweiwerthigen Alkoholradicale sind, wie bereits S. 87 erwähnt, zum Theil identisch, zum Theil isomer mit den Halogenadditionsproducten der Alkylene. Behufs Darstellung dieser Verbindungen unterwirft man gewöhnlich die Halogenverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale einer weiteren Einwirkung der Halogene, oder man lässt letztere auf die Alkylene einwirken, z. B.:

CH^3Cl	+	2 Cl	=	CH^2Cl^2	+	HCl
Chlormethyl		Chlor		Methylenchlorid		Chlorwasserstoff

C^2H^4	+	2 Cl	=	$C^2H^4Cl^2$
Aethylen		Chlor		Aethylenchlorid

Eine andere Bereitungsweise der Dihalogensubstitutionsproducte der Ethane besteht darin, dass man die Aldehyde einbasischer Säuren mit Phosphorpentachlorid in Reaction bringt, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^3 & & & & CH^3 & & \\ | & + & PCl^5 & = & | & + & POCl^3 \\ COH & & & & CHCl^2 & & \end{matrix}$$

Acetaldehyd, Phosphorpentachlorid, Aethylidenchlorid, Phosphoroxychlorid

Die hierbei entstehenden Producte werden durch fractionirte Destillation von einander getrennt.

Die Tri- und Mehrsubstitutionsproducte der Ethane werden zum Theil durch directe Einwirkung der Halogene auf die Ethane, unter Mitwirkung der Wärme und des Sonnenlichtes, dargestellt, zum Theil werden sie auf Umwegen, mittelst complicirterer Processe, gebildet.

Wie bereits S. 67 erwähnt, lässt sich in dem Sumpfgase oder Methan: CH^4, ein Wasserstoffatom nach dem anderen direct durch Chlor substituiren. Es entstehen auf diese Weise folgende substituirte Methane:

CH^3Cl: Monochlormethan oder Chlormethyl,
CH^2Cl^2: Dichlormethan oder Methylenchlorid,
$CHCl^3$: Trichlormethan oder Chloroform,
CCl^4: Tetrachlormethan oder Vierfach-Chlorkohlenstoff.

Monochlormethan: CH^3Cl.

(C: 23,76; H: 5,94; Cl: 70,30.)

Syn.: Chlormethyl, Methylchlorid, Methylchlorür.

Obschon das Monochlormethan bei der directen Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas gebildet wird, so findet diese Darstellungsweise doch kaum eine praktische Verwendung, da bei Ausführung derselben auch gleichzeitig Di-, Tri- und Tetrachlormethan in grösserer oder geringerer Menge erzeugt werden.

Das Monochlormethan wird daher gewöhnlich bereitet durch Erwärmen von 1 Thl. Methylalkohol mit 2 Thln. Chlornatrium und 3 Thln. englischer Schwefelsäure.

Gegenwärtig wird in Frankreich das Monochlormethan technisch in grossen Quantitäten als Nebenproduct gewonnen bei der Verarbeitung der Melasseschlempe, nach dem Verfahren von C. Vincent. Zu diesem Zwecke wird die eingedampfte Melasseschlempe der trocknen Destillation unterworfen. Der hierbei verbleibende kohlige Rückstand dient zur Pottaschebereitung, während das wässerige Destillat, welches neben gasförmigen und theerartigen Producten gewonnen wird, zur Darstellung von Methylalkohol, Chlormethyl und Ammoniaksalzen Verwendung findet. Nachdem aus dem mit Salzsäure neutralisirten wässerigen Destillate der Methylalkohol durch Abdestilliren, das Chlorammonium durch Auskrystallisiren abgeschieden ist, werden die an salzsaurem Trimethylamin reichen Mutterlaugen eingedampft und allmälig in geeigneten Apparaten auf 350° erhitzt. Das nach der Gleichung:



$$N(CH^3)^3 + 4HCl = 3CH^3Cl + NH^4Cl$$

Trimethylamin Chlorwasserstoff Chlormethyl Chlorammonium

gebildete Chlormethyl wird alsdann mit Wasser gewaschen, hierauf getrocknet und schliesslich mit Hülfe einer Saug- und Druckpumpe zu einer Flüssigkeit verdichtet, die in starkwandigen Metallgefässen aufbewahrt und versendet wird.

Eigenschaften. Das Monochlormethan bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, ätherartig riechendes, süsslich schmeckendes, mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, welches durch Druck oder durch starke Abkühlung zu einer farblosen, leicht beweglichen, bei — 23° C. siedenden Flüssigkeit verdichtet wird.

Das Chlormethyl findet zur künstlichen Eisbereitung und zur Darstellung methylirter Theerfarben Verwendung.

Dichlormethan: CH^2Cl^2.

(C: 14,12; H: 2,35; Cl: 83,53.)

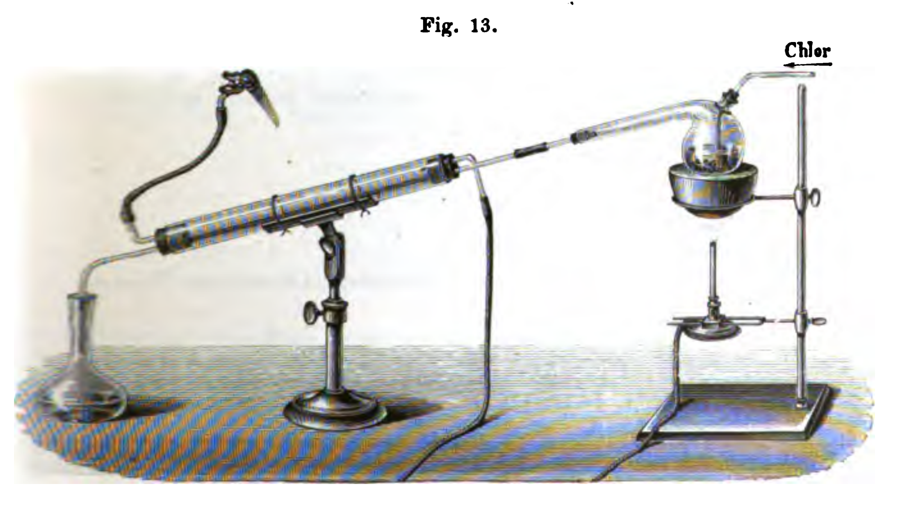
Syn.: *Methylenum bichloratum*, *methylenum chloratum*, Methylenchlorid, Methylenchlorür, Methenchlorid, einfach gechlortes Methylchlorür.

Geschichtliches. Das Methylenchlorid ist im Jahre 1840 von Regnault entdeckt und im Jahre 1867 von Richardson als Anästheticum empfohlen worden.

Das Methylenchlorid entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Methan, auf Monochlormethan, auf Jodmethyl und auf Methylenjodid, ebenso beim Behandeln einer alkoholischen Chloroformlösung mit überschüssigem gepulvertem Zink, unter Zusatz von etwas Ammoniak.

Darstellung. In eine tubulirte, mit guter Kühlvorrichtung verbundene Retorte (Fig. 13) bringe man ein beliebiges Quantum von Methylenjodid (über

Fig. 13.





dessen Bereitung s. dort), bedecke letzteres mit einer dünnen Schicht Wasser, und leite durch den Tubus der Retorte einen langsamen Chlorstrom in das auf etwa 40° erwärmte Jodid ein. Das gebildete Methylenchlorid:

$$\underset{\text{Methylenjodid}}{CH^2J^2} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl} = \underset{\text{Methylenchlorid}}{CH^2Cl^2} + \underset{\text{Jod}}{2J}$$

geht hier vermöge seiner grossen Flüssigkeit in die gut zu kühlende Vorlage über, während sich in der Retorte Jod abscheidet.

Das so gewonnene Destillat werde zur Reinigung zunächst wiederholt mit verdünnter Sodalösung (1 : 100) geschüttelt, alsdann mit Chlorcalcium vollständig entwässert, schliesslich im Wasserbade rectificirt (vergl. Fig. 14 auf S. 108) und hierbei nur die zwischen 40 und 41° übergehenden Antheile zum Gebrauche als Anästheticum gesammelt.

Eigenschaften. Das Methylenchlorid ist eine farblose, chloroformartig riechende, mit grün gesäumter Flamme brennende Flüssigkeit, welche bei 40 bis 41° C. siedet. Das specif. Gewicht desselben beträgt 1,351 bei 15° C. In Wasser ist das Methylenchlorid fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Unter der Einwirkung von Luft und Licht erleidet das Methylenchlorid, ähnlich wie das Chloroform, eine Zersetzung. Ein Zusatz von $^1/_2$ bis 1 Proc. Alkohol verzögert dieselbe.

Das im Handel befindliche Richardson'sche Methylenchlorid scheint chloroformhaltig zu sein, wenigstens giebt dasselbe die Isonitrilreaction (s. unter Chloroform), ferner liegt der Siedepunkt dieses entwässerten und von Alkohol befreiten Präparates zwischen 57 und 58° C., und hat dasselbe bei 13° ein specif. Gewicht von 1,379.

Prüfung. Die Reinheit des Methylenchlorids ergiebt sich durch den Siedepunkt, das specifische Gewicht und das unter Chloroform angegebene Verhalten gegen Lackmuslösung, Silberlösung und Jodkaliumlösung.

Schüttelt man das Methylenchlorid mit einem gleichen Volum reiner, concentrirter Schwefelsäure, so färbe sich letztere nur schwach gelblich.

Das Methylenchlorid, welches eine beschränkte Anwendung als Anästheticum findet, werde im Dunkeln in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Trichlormethan: $CHCl^3$.

(C: 10,04; H: 0,84; Cl: 89,12.)

Syn.: *Chloroformium*, *Formylum trichloratum*, Chloroform. Formyltrichlorid.

Geschichtliches. Das Chloroform ist im Jahre 1831 gleichzeitig von Liebig und von Soubeiran entdeckt worden. Liebig erhielt dasselbe bei der Einwirkung von Aetzkali auf Chloral, Soubeiran bei der Destillation von Chlorkalk und Weingeist. Die Zusammensetzung des Chloroforms wurde erst im Jahre 1834 durch Dumas ermittelt.



Die Einführung des Chloroforms in den Arzneischatz ist das Verdienst von Simpson, welcher dasselbe im Jahre 1847 als Anästheticum anwandte. Der Name Chloroform ist abgeleitet von *Formylum trichloratum*: Formyltrichlorid, einer Bezeichnung, welche auf der Annahme des dreiwerthigen Radicales Formyl: CH, basirt.

Das Chloroform entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Methan, Monochlormethan, Dichlormethan und auf Methylalkohol, ferner bei der Destillation von Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton, essigsauren Salzen, Terpentinöl und mehreren anderen organischen Verbindungen mit Chlorkalk, sowie bei der Zersetzung des Chlorals mit Kali- oder Natronlauge.

Je nach der Darstellungsweise unterscheidet man im Handel Alkoholchloroform und Chloralchloroform, welche jedoch sowohl chemisch als auch physiologisch in jeder Beziehung identisch sind.

Darstellung.

Das Chloroform wird gewöhnlich nur in chemischen Fabriken, höchst selten im pharmaceutischen Laboratorium dargestellt.

a. Aus Alkohol. 20 Thle. Chlorkalk, mit einem Gehalte von 25 Proc. wirksamen Chlors, werden mit 60 bis 80 Thln. heissen Wassers zu einem gleichmässigen Brei angerührt, das Gemenge in eine geräumige, mit Kühlvorrichtung versehene Destillirblase gethan und alsdann der etwa 60 bis 65° warmen Masse allmälig 4 Thle. fuselfreien Alkohols von 86 Proc. zugefügt. Durch die Einwirkung des Chlorkalks auf den Alkohol erhöht sich die Temperatur des Gemisches derartig, dass das gebildete Chloroform ohne directe Feuerung vollständig überdestillirt. Ist die Temperatur des Gemisches aus Chlorkalk und Wasser höher als 70°, so verläuft die Reaction mit grosser Heftigkeit und werden alsdann leicht andere Halogenverbindungen gebildet. Die Bildung von Chloroform, in Folge der Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohol, ist mit Wahrscheinlichkeit auf folgende, nach einander verlaufende Reactionen zurückzuführen:

α. $4C^2H^5.OH + 2Ca(ClO)^2 = 4C^2H^4O + 2CaCl^2 + 4H^2O$
Aethylalkohol, Unterchlorigs. Calcium, Aldehyd, Chlorcalcium, Wasser

β. $4C^2H^4O + 6Ca(ClO)^2 = 4C^2HCl^3O + 6Ca(OH)^2$
Aldehyd, Unterchlorigs. Calcium, Chloral, Calciumhydroxyd

γ. $4C^2HCl^3O + 2Ca(OH)^2 = 4CHCl^3 + 2Ca(CHO^2)^2$
Chloral, Calciumhydroxyd, Chloroform, Ameisensaures Calcium

Das auf diese Weise, unter sorgfältiger Abkühlung, erhaltene Destillat bildet zwei Schichten, von denen die untere aus Rohchloroform besteht. Behufs weiterer Reinigung trennt man letzteres von der darüber stehenden wässerigen Schicht mittelst eines Scheidetrichters, wäscht es einige Male mit Wasser aus und überlässt es hierauf einige Tage, unter häufigem Umschütteln, der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure. Das Chloroform wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht verändert, dagegen werden die demselben beigemeng-



ten anderweitigen Halogenverbindungen — gechlorte Aethane etc. — unter starker Bräunung oder Schwärzung zerstört. Diese Behandlung des Rohchloroforms mit concentrirter Schwefelsäure ist so lange fortzusetzen und so oft zu wiederholen, bis die Säure nicht mehr gefärbt wird. Ist dieser Punkt erreicht, so trennt man das Chloroform von der Schwefelsäure mittelst eines Scheidetrichters, wäscht es einige Male mit verdünnter kohlensaurer Natriumlösung, um es vollständig von anhaftender Säure zu befreien, entwässert es durch geschmolzenes Chlorcalcium und unterwirft es schliesslich der Rectification.

b. Aus Chloral. Das durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure gereinigte Chloral (s. dort) wird in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Destillationsapparate durch gelindes Erwärmen mit Natron- oder Kalilauge von 15 Proc. zersetzt, das gebildete Chloroform alsdann überdestillirt und wie oben erörtert gereinigt:

$$\underset{\text{Chloral}}{\begin{array}{c} CCl^3 \\ | \\ COH \end{array}} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Chloroform}}{CHCl^3} + \underset{\text{Ameisensaures Kalium}}{\begin{array}{c} H \\ | \\ COOK \end{array}}$$

Eigenschaften. Das Chloroform bildet eine farblose, bewegliche, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlich süsslichem Geruche und Geschmacke. Das chemisch reine Chloroform siedet bei Normalluftdruck von 760 mm bei 62,05° C. und hat ein specif. Gewicht von 1,5088 bei 10° C., von 1,502 bei 15° C., von 1,497 bei 17,75°, von 1,4936 bei 20° C. Das specif. Gewicht des Chloroformdampfes beträgt 4,199 (Luft = 1).

Da das reine Chloroform unter gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Licht sehr leicht eine Zersetzung erleidet, die sich durch Bildung von Chlor, Chlorwasserstoff, Chlorkohlenoxyd, Chlorkohlenstoff etc. bemerkbar macht, dagegen diese Zersetzung nicht eintritt, wenn das Chloroform 0,3 bis 0,5 Proc. Aethylalkohol enthält, so findet das Chloroform im chemisch reinen Zustande nie eine arzneiliche Anwendung, sondern stets nur mit einem Alkoholzusatz von etwa 0,5 Proc. — officinelles Chloroform —. Da ein Gehalt von Alkohol sowohl das specifische Gewicht als auch den Siedepunkt des Chloroforms erniedrigt, so besitzt das officinelle, 0,5 Proc. Alkohol enthaltende Chloroform nur ein specif. Gewicht von 1,4936 bei 15,2° und einen Siedepunkt von 61,07 bis 61,8° C.

Nach E. Biltz beträgt das specif. Gewicht des Chloroforms:

bei ¼	Proc.	Alkohol	bei	15,2° C.	= 1,4974
bei ½	„	„	„	„	= 1,4936
bei 1	„	„	„	„	= 1,4851
bei 2	„	„	„	„	= 1,4702

Der Siedepunkt des Chloroforms liegt

bei ¼	Proc.	Alkohol	zwischen	61,3	und	61,9° C.
bei ½	„	„	„	61,07	und	61,8° C.
bei 1	„	„	„	60,27	und	61,6° C.
bei 2	„	„	„	59,0	und	61,2° C.



Das Chloroform ist nur schwierig entzündlich. Ein brennender Holzspan verlöscht sogar, wenn er in Chloroformdampf eingesenkt wird. Mit Wasser ist das Chloroform nicht mischbar, indem ersteres nur $^1/_{200}$ davon auflöst, und Wasser von dem Chloroform nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird. Die wässerige Lösung des Chloroforms besitzt einen süsslichen Geschmack.

Mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen mischt sich das Chloroform in allen Mengenverhältnissen. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur nicht an. Ein Gemisch aus rauchender Salpetersäure und englischer Schwefelsäure zersetzt beim Erhitzen das Chloroform, unter Bildung von Chlorpikrin oder Nitrochloroform: $CCl^3(NO^2)$, einer öligen, die Schleimhäute heftig reizenden Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,66 und dem Siedepunkte 112 bis 113° C.:

$CHCl^3$	+	HNO^3	=	$CCl^3(NO^2)$	+	H^2O
Chloroform		Salpetersäure		Nitrochloroform		Wasser

Neben dem Nitrochloroform werden bei obiger Einwirkung noch andere, besonders gasförmige Zersetzungsproducte gebildet.

Chlor führt im directen Sonnenlichte das Chloroform in Tetrachlormethan: CCl^4, über. Dieselbe Verbindung entsteht neben Chlorwasserstoff, Tetrachloräthylen: C^2Cl^4, und Hexachloräthan: C^2Cl^6, beim Leiten des Chloroformdampfes durch ein glühendes Rohr. Jod löst sich in dem Chloroform mit intensiv blauvioletter, Brom mit braungelber Farbe auf. Auch Schwefel und Phosphor werden vom Chloroform in beträchtlicher Menge gelöst.

Wird Chloroform mit Brom auf 160 bis 170° erhitzt, so geht es in Bromchloroform: $CBrCl^3$, über.

Wasserstoff im *statu nascendi* verwandelt das Chloroform, unter Bildung von Chlorwasserstoff, in Dichlormethan: CH^2Cl^2, Monochlormethan: CH^3Cl, und schliesslich in Methan: CH^4, selbst (s. S. 67).

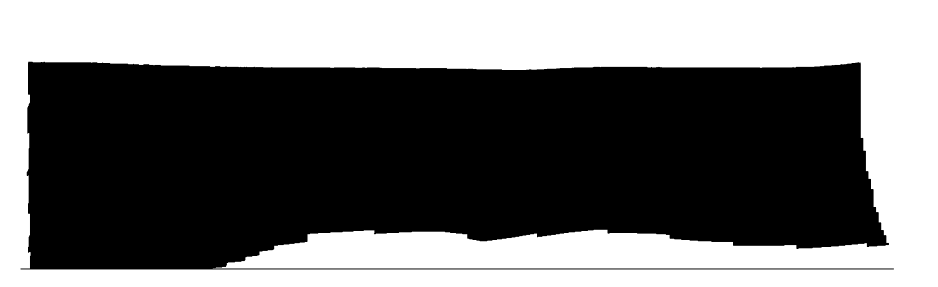
Kalium und Natrium wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Chloroform ein. Alkoholische Kali- oder Natronlauge zerlegen das Chloroform in der Wärme vollständig in Chlormetall und ameisensaures Salz:

$CHCl^3$	+	$4KOH$	=	$3KCl$	+	$CHKO^2$	+	$2H^2O$
Chloroform		Kalium-hydroxyd		Chlorkalium		Ameisensaures Kalium		Wasser

Erwärmt man eine wässerige Lösung von Chloroform mit alkalischer Kupferlösung (Fehling'scher Kupferlösung, s. unter Traubenzucker), so findet in Folge der reducirenden Einwirkung des zunächst gebildeten ameisensauren Alkalis eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul statt.

Mit wässerigem oder mit alkoholischem Ammoniak auf 180° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, wird das Chloroform in Chlorammonium und Cyanammonium übergeführt:

$CHCl^3$	+	$5NH^3$	=	$3NH^4Cl$	+	$NH^4.CN$
Chloroform		Ammoniak		Chlorammonium		Cyanammonium



Findet die Einwirkung des Ammoniaks auf Chloroform bei Gegenwart von Aetzkali statt, so vollzieht sich die Bildung des Cyanammoniums langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell und vollständig bei 100° im zugeschmolzenen Rohre:

$CHCl^3$ +	$2NH^3$ +	$3KOH$ =	$3KCl$ +	$NH^4.CN$ +	$3H^2O$
Chloroform	Ammoniak	Kaliumhydroxyd	Chlorkalium	Cyanammonium	Wasser

Löst man eine Spur Chloroform in alkoholischer Aetznatronlösung, fügt letzterer einen Tropfen Anilin oder eine kleine Menge eines anderen primären Monamins zu, und erwärmt alsdann das Gemisch gelinde, so findet die Bildung eines Isonitrils statt, welches sich durch das Auftreten eines durchdringenden, widrigen und betäubenden Geruches bemerkbar macht — Isonitrilreaction —, z. B.:

$CHCl^3$ +	$3NaOH$ +	$C^6H^5.NH^2$ =	$C^6H^5.NC$ +	$3NaCl$ +	$3H^2O$
Chloroform	Natriumhydroxyd	Anilin	Isobenzonitril	Chlornatrium	Wasser

Diese Reaction ist nach A. W. Hofmann von solcher Empfindlichkeit, dass sich 1 Thl. Chloroform in 5000 bis 6000 Thln. Alkohol gelöst noch mit Sicherheit nachweisen lässt. Man kann sich daher mit Vortheil dieser Reaction bedienen, um einestheils kleine Mengen von Chloroform nachzuweisen, anderentheils, um dasselbe von chloroformähnlichen Flüssigkeiten, wie Aethylenchlorid, Aethylidenchlorid, Methylenchlorid, leicht zu unterscheiden. Chloral: $CHCl^3O$, Bromoform: $CHBr^3$, und Jodoform: CHJ^3, verhalten sich bezüglich obiger Isonitrilreaction ebenso wie das Chloroform.

Mit Schwefelwasserstoff vereinigt sich das Chloroform zu einer weissen, krystallinischen, leicht zersetzbaren, lauchartig riechenden Verbindung: $CHCl^3 + H^2S$.

Das Chloroform werde im Dunkeln in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Das Chloroform findet als Anästheticum in der Chirurgie eine ausgedehnte Anwendung, indem dasselbe bei längerem Einathmen seiner Dämpfe Bewusstsein und Schmerzempfindung aufhebt. Auch als Lösungsmittel für Fette, Harze, Alkaloide und besonders für Kautschuk wird das Chloroform benutzt.

Nachweis des Chloroforms in toxicologischen Fällen.

Ist die Menge des Chloroforms, welche in dem zu prüfenden Untersuchungsobjecte vorhanden ist, keine allzu geringe, so wird sich dieselbe meist schon durch den eigenthümlich süsslichen Geruch bemerkbar machen.

Um das Chloroform aus dem Untersuchungsobjecte abzuscheiden, säure man dasselbe in wohl zerkleinertem Zustande mit Phosphorsäure an, füge 1 bis 2 ccm Alkohol zu, und unterwerfe alsdann das Gemenge der Destillation im Wasser-

bade. Das unter sorgfältiger Kühlung auf diese Weise erhaltene alkoholische Destillat enthält das Chloroform in Lösung. Zum Nachweise desselben theile man das Destillat in drei Theile, hebe den einen als *Corpus delicti* auf, und verwende den anderen zur Ausführung der Isonitrilreaction (s. oben) und den Rest zur Ueberführung des Chloroforms in Cyanammonium.

Behufs Ueberführung des Chloroforms in Cyanammonium versetze man das alkoholische Destillat mit etwas Chlorammonium, füge alkoholische Aetzkalilösung zu und erwärme das Gemisch einige Zeit ganz gelinde im Wasserbade. Sicherer und ohne jeden Verlust gelingt die Ueberführung, wenn man obiges Gemisch in ein geräumiges Glasrohr, welches etwa $^1/_4$ damit angefüllt ist, einschmilzt und letzteres alsdann einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Das auf die eine oder die andere Weise gebildete Cyankalium (vergl. oben) ist schliesslich nach dem Verjagen des Alkohols als solches, nach den unter Cyanwasserstoff angegebenen Reactionen, nachzuweisen.

Prüfung des Chloroforms.

Die gute Beschaffenheit des officinellen Chloroforms ergiebt sich zunächst durch den süsslichen, durchaus nicht erstickenden Geruch und die vollständige Flüchtigkeit. Zur Constatirung der letzteren lasse man 1 bis 2 ccm des zu prüfenden Chloroforms freiwillig auf einem Uhrglase verdunsten: es finde vollständige Verflüchtigung statt und hinterbleibe weder ein fester, noch ein ölig flüssiger, unangenehm riechender Rückstand. Uebergiesst man daher nach der Verdunstung das betreffende Uhrglas mit etwas reiner concentrirter Schwefelsäure, so erleide letztere beim Umschwenken keine Gelb- oder Braunfärbung: fremde Halogenverbindungen etc.

Das specif. Gewicht des Chloroforms betrage bei 15⁰ C. 1,492 bis 1,496 (richtiger 1,4936). Ein niedrigeres specif. Gewicht weist auf einen grösseren Alkoholgehalt als 0,5 Proc. hin, ein höheres specif. Gewicht auf eine Beimengung von Tetrachlormethan.

Siedepunkt. Das Chloroform siede bei Normalluftdruck von 760 mm constant zwischen 61 bis 62⁰ C. und destillire innerhalb dieser Intervalle vollständig über. Vergl. die Bestimmung des Siedepunktes I. anorg. Thl., S. 18 u. 19. Ein grösserer Alkoholgehalt als 0,5 Proc. erniedrigt den Siedepunkt (s. oben), ein Gehalt an Tetrachlormethan, gechlorten Aethanen, Amylverbindungen etc. erhöht denselben, namentlich am Ende der Destillation.

Behufs Anwendung des Chloroforms als Anästheticum dürfte es sich meist in der Praxis empfehlen, das käufliche Präparat vor dem Gebrauche einer nochmaligen Rectification im Wasserbade (Fig. 14 a. f. S.) zu unterwerfen, hierbei die zwischen 61 und 62⁰ C. übergehenden Antheile zu sammeln und nur diese zu obigem Zwecke zu verwenden. Die ersten Antheile des Destillates sind gewöhnlich durch eine Spur Wasser getrübt; dieselben können jedoch leicht durch Schütteln mit einigen Körnchen frisch geglühter reiner Pottasche geklärt werden.

Neutrale Reaction. Schüttelt man eine Probe des zu prüfenden Chloroforms mit Wasser, welches durch einige Tropfen empfindlicher Lackmuslösung violett gefärbt ist, so trete keine Farbenveränderung ein.

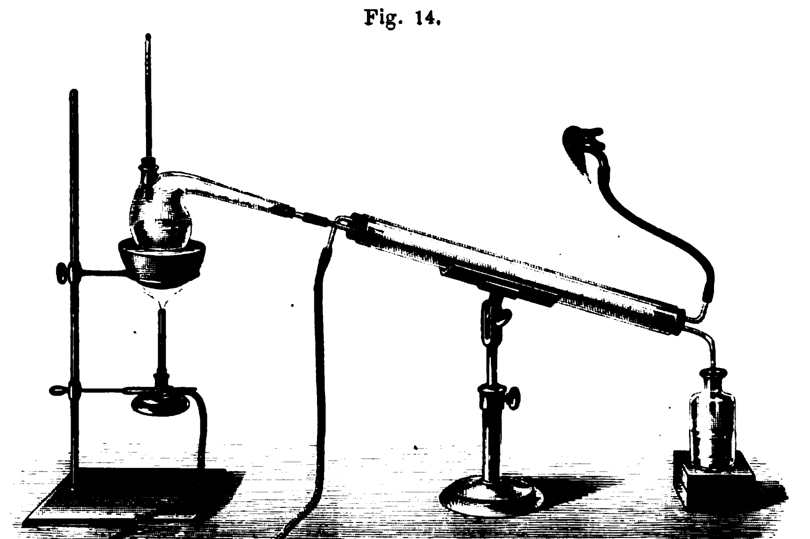
Salzsäure, Aldehyd. Uebergiesst man das zu prüfende Chloroform mit einem gleichen Volum salpetersaurer Silberlösung, so mache sich beim Schütteln, selbst auch nach längerer Zeit, weder eine weissliche Trübung: Salzsäure, noch eine Reduction der Silberlösung: Aldehyd, bemerkbar. Das eventuell



gebildete Chlorsilber scheidet sich meist in Gestalt einer weisslichen, an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten befindlichen Zone ab.

Freies Chlor. In eine wässerige Lösung von jodsäurefreiem Jodkalium (1 : 20) lasse man einige Tropfen des zu prüfenden Chloroforms fallen

Fig. 14.



und schüttle die Mischung tüchtig durch. Bei Abwesenheit von freiem Chlor bleibt das Chloroform ungefärbt, wogegen anderenfalls in Folge einer Abscheidung von Jod eine mehr oder minder intensive Violett-Rothfärbung desselben eintritt.

Fremde Halogenverbindungen. Schüttelt man das Chloroform mit einem gleichen Volum reiner concentrirter Schwefelsäure, so erleidet letztere bei vollständiger Reinheit des Präparates, selbst nach 24 Stunden, keine Gelb- oder Braunfärbung. Enthält das Chloroform dagegen andere Halogenverbindungen, wie Aethylidenchlorid oder andere gechlorte Aethane oder gechlorte Amylverbindungen, so färbt sich die Schwefelsäure, besonders an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, bald mehr oder minder intensiv gelb oder braun.

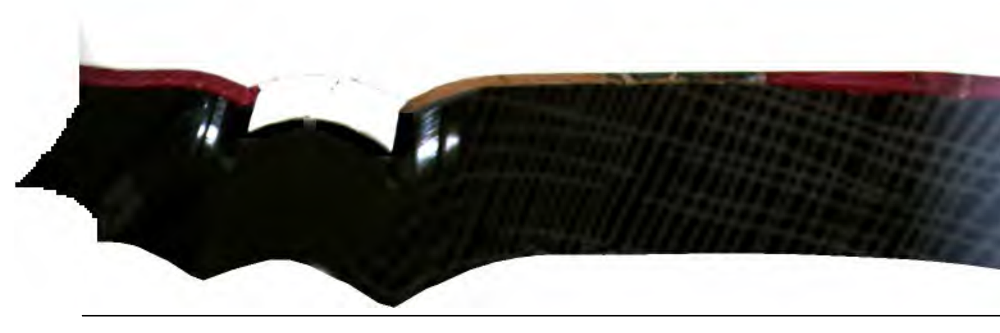
Tetrachlormethan: CCl^4.

(C: 7,79; Cl: 92,21.)

Syn.: *Carboneum chloratum*, *carboneum bichloratum*, Kohlenstofftetrachlorid, Carbontetrachlorür, Perchlormethan, Perchlormethylchlorür, Vierfach-Chlorkohlenstoff (Zweifach-Chlorkohlenstoff)[1]).

Geschichtliches. Das Tetrachlormethan ist im Jahre 1839 von Regnault entdeckt worden.

[1]) Diese Bezeichnung entspricht der alten Formel C^2Cl^4 oder CCl^2 (C = 6).



Das Tetrachlormethan entsteht als Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Methan und seine Substitutionsproducte.

Darstellung. In einem Kolben, welcher mit einem aufrecht stehenden Liebig'schen Kühler — Rückflusskühler — in Verbindung steht (Fig. 15), erhitze man im Wasserbade ein beliebiges Quantum Chloroform zum Sieden und leite in letzteres im Sonnenlichte so lange trocknes Chlorgas ein, als sich noch aus dem Kühler eine Entwickelung von Chlorwasserstoff bemerkbar macht:

Fig. 15.



$$CHCl^3 + 2Cl$$
Chloroform, Chlor

$$= CCl^4 + HCl$$
Tetrachlormethan, Chlorwasserstoff

Während dieser Operation ist mittelst des Liebig'schen Kühlers sorgfältig zu kühlen, damit die aus dem Kolben entweichenden Chloroformdämpfe sich wieder verdichten und in letzteren zurückfliessen. Ist die Einwirkung des Chlors beendet, so ist das Product durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Sodalösung (1 : 100) zu entsäuern, hierauf mittelst Chlorcalcium zu entwässern und schliesslich in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer im Wasserbade (vergl. Fig. 14) zu rectificiren. Siedepunkt 77 bis 78° C.

Eigenschaften. Das Tetrachlormethan ist eine farblose, ätherisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 77 bis 78° C. siedet und unter — 25° krystallinisch erstarrt. Das specif. Gewicht desselben beträgt 1,6298 bei 0° und 1,599 bei 15° C.

Alkoholische Aetzkalilösung führt das Tetrachlormethan in Chlorkalium und kohlensaures Kalium über:

$$CCl^4 + 6KOH = 4KCl + K^2CO^3 + 3H^2O.$$

Nascirender Wasserstoff verwandelt das Tetrachlormethan, unter Bildung von Chlorwasserstoff, in Chloroform, Methylenchlorid, Chlormethyl und selbst in Methan (vergl. S. 67).



Leitet man das Tetrachlormethan durch ein glühendes Rohr, so wird es gespalten in Chlor, Hexachloräthan (sogenannten Anderthalb-Chlorkohlenstoff): C^2Cl^6, und Tetrachloräthylen (sogenannten Einfach-Chlorkohlenstoff): C^2Cl^4:

$$2\,CCl^4 = C^2Cl^6 + 2\,Cl$$
$$C^2Cl^6 = C^2Cl^4 + 2\,Cl$$

Das Tetrachlormethan ist besonders von englischen Aerzten als Anästheticum empfohlen worden, jedoch als solches kaum zur Anwendung gelangt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Tetrachlormethans ergiebt sich durch die vollständige Flüchtigkeit, das richtige specifische Gewicht, den richtigen Siedepunkt, die neutrale Reaction und die Abwesenheit von freiem Chlor und von Salzsäure (s. unter Chloroform).

Schüttelt man das Tetrachlormethan mit reiner concentrirter Schwefelsäure, so erleide letztere keine Färbung: fremde Halogenverbindungen.

Mit den im Vorstehenden besprochenen Chlorsubstitutionsproducten des Methans correspondiren sowohl in der Zusammensetzung als auch in den Eigenschaften die Brommethane:

CH^3Br: Monobrommethan oder Brommethyl,
CH^2Br^2: Dibrommethan oder Methylenbromid,
$CHBr^3$: Tribrommethan oder Bromoform,
CBr^4: Tetrabrommethan oder Vierfach-Bromkohlenstoff.

Monobrommethan: CH^3Br (Brommethyl) wird erhalten durch Sättigen von Methylalkohol mit Bromwasserstoff, oder besser durch vorsichtigen Zusatz von 6 Thln. Brom zu einem Gemisch aus 1 Thl. amorphen Phosphor und 6 Thln. Methylalkohol, und Destillation des Productes nach 24stündigem Stehen.

Farblose, bei + 13° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,664 bei 13° C.

Dibrommethan: CH^2Br^2 (Methylenbromid), ist eine schwere, bis jetzt wenig untersuchte Flüssigkeit, welche entsprechend dem Dichlormethan bereitet wird.

Tribrommethan: $CHBr^3$.

(C: 4,74; H: 0,40; Br: 94,86.)

Syn.: *Bromoformium*, *Formylum tribromatum*, Bromoform.

Geschichtliches. Das Bromoform ist von Loewig im Jahre 1832 entdeckt worden.

Das Bromoform findet sich nicht selten als Verunreinigung in dem käuflichen Brom, wahrscheinlich in Folge der Einwirkung des letzteren auf die organischen Verbindungen, welche in den zur Bromdarstellung verwendeten Laugen enthalten sind. Bromoform entsteht ferner bei der Einwirkung von Brom auf Citronensäure, Aepfelsäure, Eiweisskörper und zahlreiche andere kohlenstoffreiche organische Verbindungen. Es wird



ferner gebildet bei der Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton etc., sowie bei der Zerlegung des Bromals: $CHBr^3O$, durch Kalilauge.

Darstellung. In eine möglichst abgekühlte Lösung von 1 Thl. Aetzkali oder Aetznatron in 1 Thl. Methylalkohol trage man allmälig soviel Brom ein, dass die Flüssigkeit anfängt, sich bleibend gelb zu färben. Hierauf werde das ausgeschiedene Bromoform durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Sodalösung (1 : 100) entsäuert, mittelst geschmolzenen Chlorcalciums entwässert und schliesslich in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer rectificirt: Siedepunkt 149 bis 150° C.

Eigenschaften. Das Bromoform bildet eine farblose, chloroformartig riechende, süsslich schmeckende Flüssigkeit, welche bei 149 bis 150° C. siedet und ein specif. Gewicht von 2,775 bei 14,5° C. besitzt. Bei — 9° erstarrt das Bromoform zu einer festen, krystallinischen Masse. In Wasser ist das Bromoform fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Durch den Einfluss von Luft und Licht erleidet das Bromoform leicht eine Zersetzung, es ist daher in wohl verschlossenen Gefässen im Dunkeln aufzubewahren.

Das Bromoform hat kaum eine arzneiliche Anwendung gefunden.

Tetrabrommethan: CBr^4 (Vierfach-Bromkohlenstoff, Carbontetrabromür), entsteht beim Erhitzen von Bromoform oder Schwefelkohlenstoff mit Brom, bei Gegenwart von Jod, auf 150 bis 160° in zugeschmolzenen Röhren.

Tafelförmige, in Wasser unlösliche, bei 92,5° C. schmelzende und bei 188 bis 189° C. siedende Krystalle.

Von Jodsubstitutionsproducten des Methans sind bis jetzt nur drei bekannt, nämlich:

CH^3J: Monojodmethan oder Jodmethyl,
CH^2J^2: Dijodmethan oder Methylenjodid,
CHJ^3: Trijodmethan oder Jodoform.

Ein Tetrajodmethan: CJ^4, ist bis jetzt nicht dargestellt.

Monojodmethan: CH^3J (Jodmethyl), wird erhalten durch allmäliges Eintragen von 10 Thln. Jod in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Thl. amorphen Phosphors und 3 Thln. Methylalkohol, und schliessliches Destilliren der Masse nach 24stündigem Stehen, bei guter Kühlung.

Das Jodmethyl ist eine farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, ätherisch riechende, in Wasser nahezu unlösliche Flüssigkeit, welche bei 43,8° C. siedet und bei 0° ein specif. Gewicht von 2,1992 besitzt.

Das Jodmethyl findet vielfache Anwendung zur Herstellung methylirter Theerfarben und zur Synthese zahlreicher organischer Verbindungen.

Dijodmethan: CH^2J^2 (Methylenjodid), tritt unter verschiedenen Bedingungen als Zersetzungsproduct des Jodoforms auf (s. dort).

Darstellung. Auf einen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt befestigt man einen senkrecht stehenden Kühlapparat (vergl. Fig. 15 a. S. 109) mit möglichst weitem Kühlrohre, dessen oberes Ende mit einem T-förmigen Rohre in Verbindung steht. In den Kolben bringt man alsdann 200 g Jodwasserstoffsäure

vom specif. Gewichte 1,67 (Siedepunkt 127° C.) und 50 g Jodoform, erhitzt bi zum Kochen und trägt durch den aufrechtstehenden, verschliessbaren Schenke des T-Rohres Phosphor in sehr kleinen Stücken so lange ein, bis sich bei län gerem Kochen der Kolbeninhalt nicht mehr braun färbt. Das sich entwickelnd Jodwasserstoffgas entweicht durch den anderen, wagerecht stehenden Schenke des T-Rohres:

$$\underset{\text{Jodoform}}{CHJ^3} + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{HJ} = \underset{\text{Methylenjodid}}{CH^2J^2} + \underset{\text{Jod}}{2J}$$

Da das nach vorstehender Gleichung ausgeschiedene Jod durch den zugefügte Phosphor zu Jodphosphor gebunden wird, dieser aber durch das vorhanden Wasser wieder Jodwasserstoff liefert, so kann man nach Beendigung der erste Reaction abwechselnd neue Mengen von Jodoform und Phosphor in den Kolbe eintragen und so mit derselben Quantität Jodwasserstoffsäure neue Mengen vo Methylenjodid erzeugen.

Nach Beendigung der Reaction scheide man das Methylenjodid durch Was ser ab, wasche es wiederholt mit Wasser, alsdann mit verdünnter Sodalösun (1 : 100), entwässere es mit Chlorcalcium (*Calc. chlorat. fusum*) und unterwerf es schliesslich der Rectification: Siedepunkt 180 bis 182° C.

Das Methylenjodid dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Methy lenchlorid.

Eigenschaften. Das Methylenjodid ist eine farblose, beim Aufbewahre sich bräunende, süsslich riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit welche bei 180 bis 182° C. siedet und ein specif. Gewicht von 3,345 besitzt. I der Kälte erstarrt das Methylenjodid zu einer blättrig-krystallinischen Masse die bei + 6° C. schmilzt.

Trijodmethan: CHJ^3.

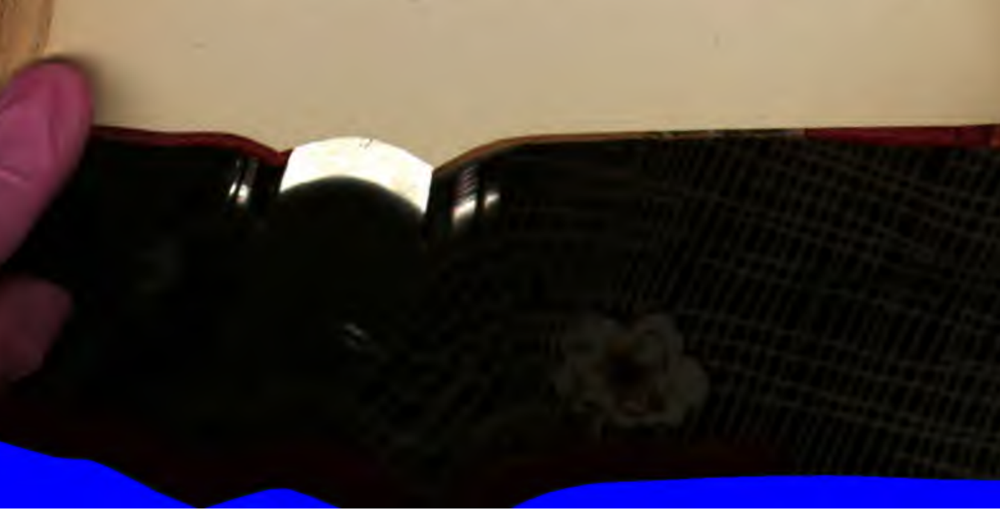
(C: 3,05; H: 0,25; J: 96,70.)

Syn.: *Jodoformium*, *Formylum trijodatum* (*Carboneum jodatum*), Jodoform, Formyltrijodid.

Geschichtliches. Das Jodoform ist im Jahre 1822 von Sérul las entdeckt und zunächst als Jodkohlenstoff (daher die veraltete Bezeich nung *Carboneum jodatum*) beschrieben worden. Die richtige Zusammen setzung ist erst von Dumas im Jahre 1834 ermittelt. Vorschriften zu Darstellung des Jodoforms, behufs arzneilicher Anwendung, gaben be sonders Filhol und Bouchardat (1837).

Das Jodoform entsteht, wenn Jod bei Gegenwart von ätzenden ode kohlensauren Alkalien auf wässerigen Aethylalkohol einwirkt. Auc Aldehyd, Aether, Essigäther, Aceton, Zucker, Dextrin, Eiweisskörper un viele andere organische Verbindungen, nicht dagegen reiner Methyl alkohol, liefern bei gleicher Behandlung Jodoform.

Darstellung. Man löst 2 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natrium i 10 Thln. Wasser auf, fügt 1 Thl. Alkohol von 90 bis 91 Proc. zu, erwärmt da Gemisch in einem Kolben im Wasserbade auf 60 bis 80° und trägt allmäli 1 Thl. zerriebenes Jod ein. Sobald die braune Färbung der Flüssigkeit voll



ständig verschwunden ist, lässt man dieselbe langsam erkalten, sammelt die ausgeschiedenen gelben Krystallflitter nach etwa 12 Stunden auf einem Filter, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser so lange aus, bis das Filtrat durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, und trocknet schliesslich die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier.

Die auf diese Weise zu erzielende Ausbeute an Jodoform beträgt etwa 20 Proc. von dem angewendeten Jod, die übrigen 80 Proc. bleiben in Gestalt von Jodnatrium und jodsaurem Natrium in der Mutterlauge. Um letztere Verbindungen nutzbar zu machen, löse man in der Jodoformmutterlauge von Neuem 2 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natrium auf, füge 1 Thl. Alkohol zu, erwärme auf 60 bis 80° C. und leite in die Flüssigkeit einen langsamen Chlorstrom ein, so lange noch eine Ausscheidung von Jod und Wiederentfärbung der Flüssigkeit durch Jodoformbildung stattfindet. Ein Ueberschuss von Chlor ist zu vermeiden! Das nach Verlauf von 12 Stunden aus der erkalteten Flüssigkeit abgeschiedene Jodoform ist alsdann ebenfalls zu sammeln und, wie oben erörtert, auszuwaschen und zu trocknen.

Die Gesammtausbeute an Jodoform wird einschliesslich der zweiten Abscheidung etwa 40 bis 50 Proc. vom angewendeten Jod betragen.

Die letzten Mutterlaugen von der Jodoformbereitung können durch Eindampfen mit etwas gepulverter Holzkohle, allmäliges Eintragen des trocknen Rückstandes in einen glühenden Tiegel und Auslaugen der wieder erkalteten Masse mit Wasser leicht auf Jodnatrium verarbeitet werden. Letzteres kann zur Darstellung von Quecksilberjodid, Jodblei oder zur Wiederabscheidung des Jods selbst (s. I. anorg. Thl., S. 197 und 198) Verwendung finden.

Eigenschaften. Das Jodoform bildet kleine, gelbe, nach Safran riechende, hexagonale Blättchen oder Täfelchen von etwa 2,0 specif. Gewichte. Durch freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung kann das Jodoform leicht in grossen, sechsseitigen, glänzenden, citronengelben Krystallen erhalten werden.

In Wasser ist das Jodoform nahezu unlöslich; in Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur im Verhältnisse von 1 : 80, beim Kochen von 1 : 10. An Aether erfordert das Jodoform 5 bis 6 Thle. zur Lösung. Die alkoholische Lösung des Jodoforms besitzt einen unangenehm süsslichen Geschmack.

Obschon das Jodoform erst bei 119° C. schmilzt, verdampft es doch schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur. Für sich ist das Jodoform nicht destillirbar, dagegen verflüchtigt es sich leicht und ohne Zersetzung mit den Wasserdämpfen. Rasch für sich erhitzt, zersetzt sich das Jodoform unter Abscheidung von Jod.

Das Jodoform ist im Allgemeinen leichter zersetzbar als das Chloroform. Durch Erhitzen auf 150° im zugeschmolzenen Rohre zersetzt sich das Jodoform in Methylenjodid: CH^2J^2, und andere, nicht näher bekannte Producte. Methylenjodid wird ferner gebildet durch Erhitzen des Jodoforms mit alkoholischer Kalilauge:

CHJ^3	+	KOH	=	CH^2J^2	+	KJ	+	O
Jodoform		Kaliumhydroxyd		Methylenjodid		Jodkalium		Sauerstoff

Durch den nach vorstehender Gleichung freiwerdenden Sauerstoff entstehen gleichzeitig Oxydationsproducte des Alkohols.



Auch durch Erhitzen des Jodoforms mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140 bis 150°, oder durch Kochen desselben mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (s. Methylenjodid), wird Methylenjodid gebildet.

Durch wässerige Kalilauge wird das Jodoform nicht verändert.

Trocknes Chlor führt das Jodoform in Tetrachlormethan: CCl^4, Chlorwasserstoff und Chlorjod über. Brom verwandelt dasselbe in Bromjodoform: $CHJBr^2$, eine farblose, bei 0° erstarrende Flüssigkeit. Ueberschüssiges Brom führt das Jodoform in Bromoform über.

Wird Jodoform mit Phosphorpentachlorid, Quecksilberchlorid, Chlorblei oder Zinnchlorür destillirt, so wird Chlorjodoform: $CHJCl^2$, als eine farblose, sich bald gelb färbende, bei 131° C. siedende Flüssigkeit gebildet.

Das Jodoform findet an Stelle des Jods eine Anwendung als innerliches und als äusserliches Arzneimittel. Es werde in wohl verschlossenen Gefässen, geschützt vor directem Lichte, aufbewahrt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Jodoforms ergiebt sich durch das Aeussere: lockere, trockne, citronengelbe Blättchen; die vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen auf dem Platinbleche; den richtigen Schmelzpunkt: 119° (über die Bestimmung des Schmelzpunktes s. I. anorg. Thl., S. 18) und durch die vollständige Löslichkeit in Alkohol und Aether in obigen Mengenverhältnissen.

Mit Wasser geschüttelt, liefere das Jodoform ein Filtrat, welches durch Silberlösung nicht verändert wird: Jodnatrium.

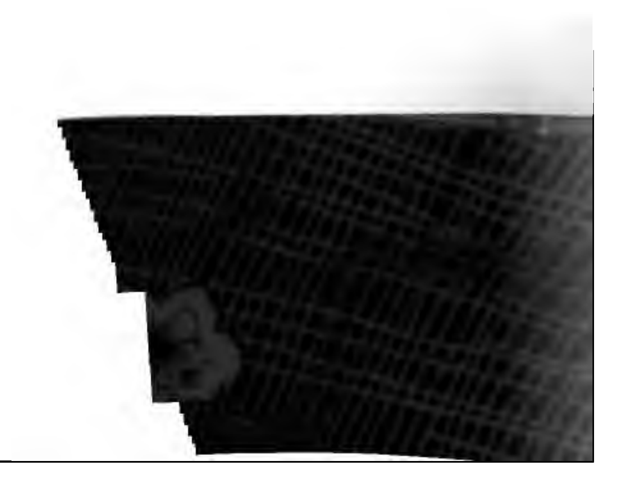
Ebenso wie in dem Methan: CH^4, bei geeigneter Behandlung die ·erstoffatome sämmtlich oder nur zum Theil durch Halogenatome erwerden, kann dies auch in dem Aethan: C^2H^6, geschehen. Auch em Kohlenwasserstoffe lassen sich nach einander sämmtliche Was-.tome durch Chlor und durch Brom und zum Theil auch durch 'zen. Während jedoch bei dem Methan von jedem Halogensub-products nur je eine Art bekannt ist, existiren bei dem Aethan ren Substitutionsproducten zwei Isomere, deren Verschiedenheit ung der Halogenatome zu den beiden Kohlenstoffatomen be-

So kennt man z. B. zwei Dichloräthane: $\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$ und

'richloräthane: $\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix}$ und $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CCl^3 \end{matrix}$, und zwei Tetrachlor-

ıd $\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$, während von dem Mono-, Penta- und Hexa-

·ine Verbindung existirt. Bei der Einwirkung von ·stehen nicht alle der Theorie nach möglichen Sub-ıes Kohlenwasserstoffs, sondern von den Isomeren,



wie es scheint, besonders nur diejenigen, welche die Chloratome in unsymmetrischer Stellung zu den beiden Kohlenstoffatomen enthalten. Die durch directe Einwirkung von Chlor auf Aethan nicht gebildeten Chloräthane können leicht erhalten werden durch Einwirkung von Chlor auf Aethylen: C^2H^4, und weitere Chlorirung des hierbei zunächst gebildeten Aethylenchlorids: $\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$ (s. unter Aethylenchlorid).

Nachstehende Zusammenstellung enthält die aus Aethan und aus Aethylen durch Einwirkung von Chlor gebildeten gechlorten Aethane:

Producte der directen Chlorirung des Aethans	Producte der Chlorirung des Aethylens
$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^3 \end{array}$ Siedepunkt + 12° C. Monochloräthan oder Chloräthyl	
$\begin{array}{l} CHCl^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$ Siedepunkt 58,5° C. α-Dichloräthan oder Aethylidendichlorid	$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$ Siedepunkt 85° C. β-Dichloräthan oder Aethylendichlorid
$\begin{array}{l} CCl^3 \\ | \\ CH^3 \end{array}$ Siedepunkt 75° C. α-Trichloräthan	$\begin{array}{l} CHCl^2 \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$ Siedepunkt 115° C. β-Trichloräthan oder Chloräthylendichlorid
$\begin{array}{l} CCl^3 \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$ Siedepunkt 127,5° C. α-Tetrachloräthan	$\begin{array}{l} CHCl^2 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$ Siedepunkt 147° C. β-Tetrachloräthan oder Dichloräthylendichlorid

$\begin{array}{l} CCl^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$ Siedepunkt 158° C.
Pentachloräthan oder Trichloräthylendichlorid

$\begin{array}{l} CCl^3 \\ | \\ CCl^3 \end{array}$ Siedepunkt 182° C.
Hexachloräthan oder Perchloräthan

Aehnliche Verhältnisse, wie bei den Chlorsubstitutionsproducten des Aethans, walten auch ob bei den Bromsubstitutionsproducten dieses Kohlenwasserstoffs und im beschränkten Maasse auch bei den Jodsubstitutionsproducten desselben.



Monochloräthan: C^2H^5Cl.

(C: 37,21; H: 7,75; Cl: 55,04.)

Syn.: *Aethylum chloratum, aether hydrochloratus s. muriaticus*, Chloräthyl, Chlorwasserstoffäther, leichter Salzäther.

Das Monochloräthan entsteht, wie bereits erwähnt, als erstes Product bei der Einwirkung von Chlor auf Aethan. Um dasselbe darzustellen, sättigt man gewöhnlich absoluten Aethylalkohol unter guter Abkühlung mit trocknem Chlorwasserstoffgas, lässt die Mischung einige Tage in einem geschlossenen Gefässe an einem kühlen Orte stehen und destillirt dann im Wasserbade. Das hierbei sich entwickelnde Chloräthyl wird zunächst durch Wasser von 25°C. geleitet, dann mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich in Gefässen, welche unter 0° abgekühlt sind, verdichtet.

Das Monochloräthan ist eine äusserst flüchtige, leicht entzündliche, mit grün gesäumter Flamme brennende, farblose Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,9214 bei 0°, welche bei 12° C. siedet. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Das Monochloräthan fand früher unter obigen Bezeichnungen in mehr oder minder reinem Zustande arzneiliche Anwendung.

Dichloräthane: $C^2H^4Cl^2$.

α-Dichloräthan oder Aethylidenchlorid: $\begin{matrix} CHCl^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$.

(C: 24,24; H: 4,04; Cl: 71,72.)

Syn.: *Aethylidenum bichloratum, aethylidenum chloratum.*

Geschichtliches. Das Aethylidenchlorid ist zuerst von Regnau[lt] durch Einwirkung von Chlor auf Monochloräthan dargestellt und spät[er] von Würtz (1857), von Geuther (1858) und von Beilstein (185[9]) näher untersucht worden.

Auf Vorschlag von Liebreich findet das Aethylidenchlorid s[eit] 1870 Anwendung als Anästheticum.

Das Aethylidenchlorid ist, wie bereits erwähnt, isomer mit d[em] Aethylenchlorid, und zwar findet die Isomerie dieser beiden Verbindung[en] eine einfache Erklärung durch die verschiedene Stellung, welche die beid[en] Chloratome zu den beiden Kohlenstoffatomen einnehmen. Beide Verb[in]dungen sind aufzufassen als Dichloräthane: $C^2H^4Cl^2$, d. h. Aeth[an] C^2H^6, in dem zwei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind. Währe[nd] jedoch in dem Aethylenchlorid die beiden Chloratome symmetrisch [zu den] beiden Kohlenstoffatomen gelagert sind, d. h. an jedes Atom Kohl[en]stoff auch ein Atom Chlor gebunden ist, stehen in dem Aethylidenchl[orid] die beiden Chloratome nur mit einem Kohlenstoffatome in Verbindu[ng]



$$\begin{array}{cc} CH^2Cl & CH^3 \\ | & | \\ CH^2Cl & CHCl^2 \\ \text{Aethylenchlorid} & \text{Aethylidenchlorid} \end{array}$$

Das zweiwerthige Radical $\begin{matrix} CH^2- \\ | \\ CH^2- \end{matrix}$ bezeichnet man als Aethylen, das ihm isomere Radical $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH= \end{matrix}$ als Aethyliden, die von beiden abgeleiteten Chlorverbindungen daher als Aethylenchlorid und als Aethylidenchlorid.

Das Aethylidenchlorid entsteht, wie bereits oben erwähnt, bei der Einwirkung von Chlor auf Aethan und auf Monochloräthan. Dasselbe wird ferner gebildet bei der Wechselwirkung von Acetaldehyd und Phosphorpentachlorid, sowie als Nebenproduct bei der Darstellung des Chlorals (siehe dort).

Darstellung. 100 Thle. Phosphorpentachlorid, welche sich in einem mit Eiswasser gekühlten Kolben befinden, werden nach und nach unter Umschwenken in kleinen Portionen mit 22 bis 23 Thln. reinen Acetaldehyds (Paraldehyd) übergossen. Ist aller Aldehyd eingetragen und alles Phosphorpentachlorid gelöst, so bringt man den Kolben mit einem absteigenden Kühler in Verbindung und unterwirft den Inhalt der Destillation im Wasserbade bei einer 60 bis 80^0 nicht übersteigenden Temperatur:

$$\begin{array}{ccccccc} CH^3 & & & & CH^3 & & \\ | & + & PCl^5 & = & | & + & POCl^3 \\ COH & & & & CHCl^2 & & \\ \text{Acetaldehyd} & & \text{Phosphorpentachlorid} & & \text{Aethylidenchlorid} & & \text{Phosphoroxychlorid} \\ (44) & & (208,5) & & (99) & & (153,5) \end{array}$$

Bei vorsichtig geleiteter Destillation geht nur das bei 58,5^0 siedende Aethylidenchlorid über, wogegen das erst bei 110^0 siedende Phosphoroxychlorid und das in geringer Menge gebildete bei 147^0 siedende β-Tetrachloräthan als Rückstand in dem Kolben verbleiben.

Das so gewonnene Destillat ist hierauf durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung (1 : 100) zu entsäuern, mit Chlorcalcium (*Calcium chlorat. fusum*) zu entwässern, schliesslich im Wasserbade aus einer tubulirten Retorte (vergl. Fig. 14 auf Seite 108), mit eingesenktem Thermometer, zu rectificiren und sind die zwischen 58 und 59^0 C. übergehenden Antheile zu sammeln.

Eigenschaften. Das Aethylidenchlorid ist eine farblose, chloroformartig riechende, süsslich schmeckende Flüssigkeit, welche bei 58,5^0 C. siedet. Das specif. Gewicht des Aethylidenchlorids beträgt bei 0^0 1,198, bei 15^0 C. 1,181 bis 1,182. In Wasser ist dasselbe unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Das Aethylidenchlorid brennt mit grüngesäumter, russender Flamme, unter Entwickelung von Chlorwasserstoff.

Concentrirte Schwefelsäure wird beim Schütteln mit Aethylidenchlorid schon in der Kälte gebräunt. Alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Kupferlösung s. unter Traubenzucker) wird in der Hitze nicht davon reducirt (Unterschied vom Chloroform). Alkoholische Kalilauge



wirkt in der Kälte nicht auf Aethylidenchlorid ein, beim Kochen damit entsteht Monochloräthylen oder Vinylchlorür: C^2H^3Cl. Vom Chloroform unterscheidet sich das Aethylidenchlorid durch den Siedepunkt, das specif. Gewicht und die auf S. 105 u. 106 angegebenen Reactionen, welche nur das Chloroform, nicht aber das Aethylidenchlorid liefert. Von dem isomeren Aethylenchlorid weicht das Aethylidenchlorid besonders durch den Siedepunkt und das specif. Gewicht ab (s. dort).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Aethylidenchlorids ergiebt sich durch das specif. Gewicht: 1,181 bis 1,182 bei 15° C., den constanten Siedepunkt: 58 bis 59° C., die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaction und die Abwesenheit von freiem Chlor, Salzsäure und Aldehyd (vergl. die Prüfung des Chloroforms).

Eine Beimengung von Chloroform oder von Aethylenchlorid würde das specif. Gewicht und den Siedepunkt des Aethylidenchlorids erhöhen. Um das Aethylidenchlorid direct auf Chloroform zu prüfen, löse man etwa 1 g in der 10fachen Menge alkoholischer Kalilauge (1 : 5), füge 1 bis 2 Tropfen Anilin zu und erwärme die Mischung gelinde: es mache sich kein Geruch nach Isobenzonitril bemerkbar (s. unter Chloroform). Zum Vergleiche führe man die gleiche Reaction mit einer Spur Chloroform aus.

β-Dichloräthan oder Aethylenchlorid: $\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$.

(C: 24,24; H: 4,04; Cl: 71,72.)

Syn.: *Aethylenum bichloratum*, *aethylenum chloratum*, *elaylum chloratum*, *liquor hollandicus*, Aethylendichlorid, Aethylenchlorür, Elaylchlorür, Oel der holländischen Chemiker.

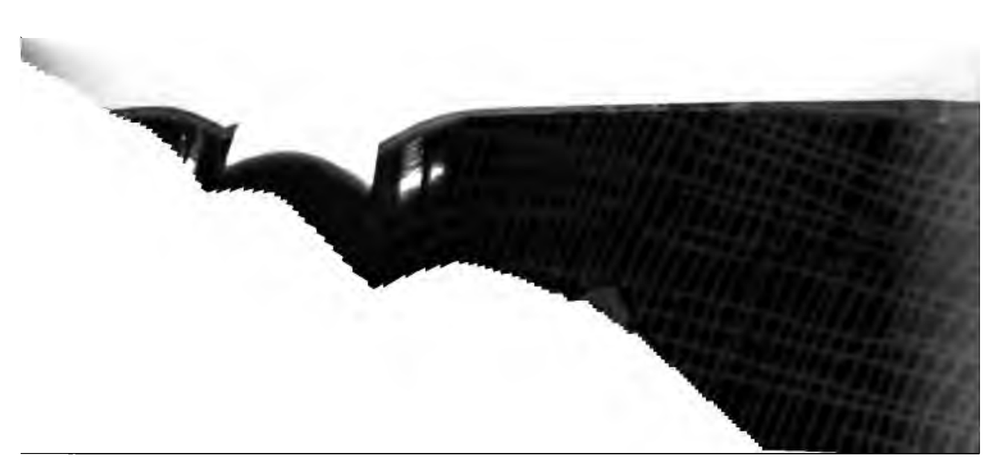
Geschichtliches. Das Aethylenchlorid ist im Jahre 1795 durch die vier holländischen Chemiker Deimann, Paets van Trostwyk, Bondt und Lauwerenburgh in Amsterdam entdeckt worden und hat daher die Bezeichnung „Oel der holländischen Chemiker oder *Liquor hollandicus*" erhalten.

Das Aethylenchlorid entsteht durch directe Vereinigung von Aethylen und Chlor. Dasselbe scheint nicht bei der Einwirkung von Chlor auf Aethan oder auf Monochloräthan gebildet zu werden. Ueber die Isomerie von Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid siehe S. 116 u. 117.

Darstellung. Zur Darstellung des Aethylenchlorids leitet man gleiche Volume Aethylen (s. S. 90) und Chlorgas, beide im getrockneten Zustande, derartig in einen tubulirten, gläsernen Spitzballon (Fig. 16), dass in letzterem das eine Gas von der einen, das andere Gas von der anderen Seite eintritt. Die Verbindung des Aethylens mit dem Chlor findet unmittelbar, und zwar unter Wärmeentwickelung, statt:

$$\underset{\text{Aethylen}}{C^2H^4} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} = \underset{\text{Aethylenchlorid}}{C^2H^4Cl^2}$$

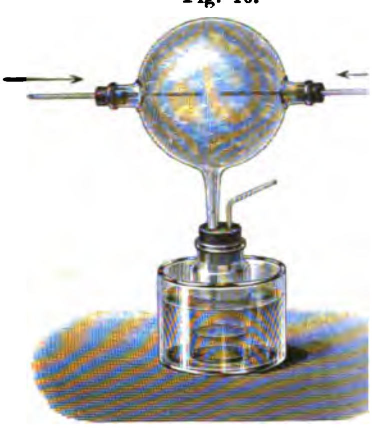
Das hierdurch gebildete Aethylenchlorid verdichtet sich an den Wänden des Spitzballons und fliesst durch die Spitze desselben in das sorgfältig ge-



kühlte Sammelgefäss ab, aus welch
ein Abzugsrohr entweichen kann.

Das auf diese Weise gebildete
holtes Schütteln mit verdünnter

Fig. 16.



1,2545 besitzt. Das Aethylenchlo
Flamme, unter Entwickelung von
lenchlorid fast unlöslich, leicht lö

Durch concentrirte Schwef
angegriffen. Alkalische Kupferlö
auch in der Wärme nicht durc
vom Chloroform). Vom Chlor
chlorid durch den Siedepunkt, d
auf S. 105 und 106 angegebene
Reactionen, von dem Aethylide
specifische Gewicht.

Durch Kochen mit alkoholi
in Monochloräthylen oder
knoblauchartig riechendes, bei –

$C^2H^4Cl^2$ + KOH
Aethylenchlorid Kaliumhydrox

Das Vinylchlorid vereinigt

β-Trichloräthan: $\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix}$, wel
ist, das durch directe Einwirk
(siehe S. 115). Durch Kochen
von dem β-Trichloräthan ab
steht ein Dichloräthylen: C

nahme von 2 Atomen Chlor in β



Durch wiederholte Behandlung mit alkoholischer Kalilauge und Addition von Chlor kann man so von dem Aethylenchlorid einestheils leicht zu gechlorten Aethanen, andererseits aber auch zu gechlorten Aethylenen gelangen. Die hierbei entstehenden Producte sind folgende:

Gechlorte Aethane	Gechlorte Aethylene
CH^2Cl | CH^2Cl Siedepunkt 85° C. β-Dichloräthan oder Aethylendichlorid	$CHCl$ ‖ CH^2 Siedepunkt — 18° C. Monochloräthylen oder Vinylchlorid
$CHCl^2$ | CH^2Cl Siedepunkt 115° C. β-Trichloräthan oder Chloräthylendichlorid	$CHCl$ ‖ $CHCl$ Siedepunkt + 37° C. Dichloräthylen oder Acetylendichlorid
$CHCl^2$ | $CHCl^2$ Siedepunkt 147° C. β-Tetrachloräthan oder Dichloräthylendichlorid	CCl^2 ‖ $CHCl$ Siedepunkt 88° C. Trichloräthylen
CCl^3 | $CHCl^2$ Siedepunkt 158° C. Pentachloräthan	CCl^2 ‖ CCl^2 Siedepunkt 117° C. Tetrachloräthylen oder Perchloräthylen
CCl^3 | CCl^3 Siedepunkt 182° C. Hexachloräthan oder Perchloräthan	

Von den gechlorten Aethanen, welche auf diese Weise aus dem Aethylenchlorid erhalten werden, ist das Tri- und Tetrachloräthan nur isomer, das Penta- und Hexachloräthan dagegen identisch mit den durch directe Einwirkung von Chlor auf Aethan entstehenden Producten (vergl. S. 114 u. 115). Lässt man auf Aethylenchlorid Chlor einwirken, so werden je nach der Dauer der Einwirkung ein, zwei, drei oder alle Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt und ebenfalls die in vorstehender Zusammenstellung enthaltenen Tri-, Tetra-, Penta- und Hexachloräthane gebildet.

Das Aethylenchlorid findet als locales Anästheticum arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Aethylenchlorids ergiebt sich durch das specifische Gewicht: 1,2545 bei 15° C., den constanten Siedepunkt: 84 bis 86° C., die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaction und die Abwesenheit von freiem Chlor und von Salzsäure (vergl. Prüfung des Chloroforms). Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur das Aethylenchlorid mit einem gleichen Volumen concentrirter reiner Schwefelsäure, so erleidet letztere bei vollständiger Reinheit des Präparates erst nach mehreren Stunden eine schwache Bräunung*).

Ueber die Prüfung auf Chloroform s. unter Aethylidenchlorid.

*) Die Handelssorten färben die Schwefelsäure meist sofort mehr oder minder bräunlich.

Aether anaestheticus.

Syn.: *Aether anaestheticus* von Aran, — von Mialhe, — von Wiggers.

Unter obigen Bezeichnungen fand früher eine Flüssigkeit als Anästheticum Anwendung, welche ihrer Zusammensetzung nach als ein Gemenge von Aethylidenchlorid, α-Trichloräthan, α-Tetrachloräthan, Pentachloräthan und zum Theil auch Hexachloräthan zu betrachten ist.

Der sogenannte Aran'sche Aether wird erhalten bei längerer Einwirkung von Chlor auf Monochloräthan oder auf Aethylidenchlorid. Um denselben darzustellen, bringt man ein beliebiges Quantum Aethylidenchlorid in einen Cylinder, bedeckt dasselbe mit einer Schicht Wasser und leitet bei zerstreutem Tageslichte langsam so lange Chlor ein, bis das specifische Gewicht der unteren Flüssigkeitsschicht annähernd auf 1,60 gestiegen ist. Das auf diese Weise erhaltene Product ist alsdann durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Sodalösung (1 : 100) zu entsäuern, hierauf mittelst Chlorcalcium zu entwässern und schliesslich zu rectificiren.

Der sogenannte Aran'sche Aether ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,55 bis 1,60 specif. Gew., welche zwischen 110 und 150° siedet. Durch Einwirkung von Luft und Licht erleidet derselbe sehr leicht eine Zersetzung.

Hexachloräthan: C^2Cl^6.

(C: 10,13; Cl: 89,87.)

Syn.: *Carboneum trichloratum*, *carboneum sesquichloratum*, Dreifach Chlorkohlenstoff, Kohlensesquichlorid*), Perchloräthan.

Das Hexachloräthan ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Aethan oder auf ein Chlorsubstitutionsproduct desselben. Das Hexachloräthan wird entsprechend dem Tetrachlormethan (s. S. 109) bereitet durch Einleiten von trocknem Chlor im Sonnenlichte in siedendes Aethylen- oder Aethylidenchlorid, bis keine Entwickelung von Chlorwasserstoff mehr stattfindet. Die nach dem Erkalten schliesslich erstarrende Masse ist zwischen Fliesspapier zu pressen und alsdann aus Alkohol umzukrystallisiren.

Das Hexachloräthan bildet farblose, rhombische Krystalle von campherartigem Geruche.

Das specifische Gewicht desselben beträgt 2,0. Das Hexachloräthan schmilzt und siedet bei 182° C. In Wasser ist dasselbe unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Das Hexachloräthan hat beschränkte arzneiliche Anwendung gegen die asiatische Cholera gefunden.

Die von dem Aethan sich ableitenden Bromsubstitutionsproducte entsprechen sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihrer Darstellung und in ihren Eigenschaften den im Vorstehenden beschriebenen

*) Entsprechend der alten Formelschreibweise: C^2Cl^3 (C = 6).

Chlorsubstitutionsproducten dieses Kohlenwasserstoffs. Die überwiegende Mehrzahl der bromirten Aethane bildet farblose, ätherisch riechende, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten. Das Pentabromäthan und das Hexabromäthan sind feste, nicht unzersetzt destillirbare Verbindungen.

Monobromäthan: C^2H^5Br.

(C: 22,02; H: 4,59; Br: 73,39.)

Syn.: *Aethylum bromatum*, *aether hydrobromicus*, Bromäthyl, Aethylbromid, Aethylbromür, Bromwasserstoffäther.

Behufs Darstellung des Bromäthyls trägt man in ein abgekühltes Gemenge von 1 Thl. amorphen Phosphors und 6 Thln. absoluten Aethylalkohols allmälig 6 Thle. Brom ein, lässt 24 Stunden stehen und destillirt alsdann unter guter Kühlung das gebildete Bromäthyl im Wasserbade ab. Das Destillat wird hierauf mit verdünnter Sodalösung (1 : 100) geschüttelt, das abgeschiedene Bromäthyl von der darüber stehenden wässerigen Flüssigkeit getrennt, mittelst Chlorcalcium entwässert und schliesslich im Wasserbade rectificirt (vgl. Fig. 14, Seite 108).

Das Monobromäthan oder Bromäthyl bildet eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,4733 bei 0⁰, welche bei 38,8⁰ C. siedet. In Wasser ist das Bromäthyl nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether.

Da das Bromäthyl unter dem Einflusse von Luft und Licht eine Gelbfärbung durch abgeschiedenes Brom erleidet, so ist es wohlverschlossen im Dunkeln aufzubewahren.

Das Monobromäthan fand früher unter obigen Namen als Anästheticum arzneiliche Anwendung.

Die weiteren Bromsubstitutionsproducte des Aethans, welche zum Theil nur noch wenig untersucht sind, haben bis jetzt keine praktische Verwendung gefunden, es mag daher für den Zweck dieses Buches genügen, die Siedepunkte der beiden Dibromäthane anzugeben, deren Bereitung und deren Eigenschaften im Allgemeinen denen der entsprechenden Chloräthane gleichen:

$CHBr^2$	CH^2Br
| Siedepunkt 109 bis 110⁰ C.	| Siedepunkt 129⁰ C.
CH^3	CH^2Br
α-Dibromäthan oder Aethylidenbromid	β-Dibromäthan oder Aethylenbromid

Von den Jodsubstitutionsproducten des Aethans sind bis jetzt nur das Monojodäthan: C^2H^5J, und die Dijodäthane: $C^2H^4J^2$, näher bekannt.

Monojodäthan: C^2H^5J.

(C: 15,38; H: 3,21; J: 81,41.)

Syn.: *Aethylum jodatum*, *Aether hydrojodicus*, Jodäthyl, Aethyljodid, Aethyljodür, Jodwasserstoffäther.

Die Darstellung des Monojodäthans geschieht entsprechend der des Monobromäthans (s. dort) durch Zusammenbringen von 1 Thl. amorphen Phosphors, 5 Thln. absoluten Aethylalkohols und 10 Thln. Jod.



Das Jodäthyl bildet eine farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, ätherartig riechende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,9755 bei 0° und dem Siedepunkte 71,3° C.

Das Jodäthyl hat nur eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden.

Das α-Dijodäthan oder das Aethylidenjodid, $H^3C—CHJ^2$, bildet eine bei 177 bis 179° siedende Flüssigkeit, das β-Dijodäthan oder das Aethylenjodid: $JH^2C—CH^2J$, farblose bei 73° C. schmelzende Krystalle.

Auch von den übrigen Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe und der Aethylenreihe sind zahlreiche Halogenabkömmlinge nach Methoden dargestellt worden, welche denen entsprechen, die zur Gewinnung der halogensubstituirten Methane und Aethane Verwendung finden. Die Zahl dieser Halogenabkömmlinge ist naturgemäss eine um so grössere, je kohlenstoffreicher die betreffenden Kohlenwasserstoffe sind.

Die Halogenabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe mit drei oder mehr Atomen Kohlenstoffgehalt, deren Anzahl in Folge zahlreicher Isomerien eine ausserordentlich grosse ist, haben bis jetzt keinerlei praktische Verwendung gefunden.

c. Alkohole.

Mit dem Namen Alkohole bezeichnet man eine grosse Gruppe organischer, den Hydroxyden der anorganischen Chemie entsprechender Verbindungen, welche aufzufassen sind als Kohlenwasserstoffe, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Hydroxylgruppen: OH, ersetzt sind. Je nach der Anzahl von Hydroxylgruppen, welche in einem Alkohol enthalten sind, bezeichnet man denselben als einen ein-, zwei-, drei- oder mehratomigen, oder als einen ein-, zwei-, drei- oder mehrsäurigen, z. B.:

Einatomige Alkohole:	Zweiatomige Alkohole:
$CH^3 . OH$ Methylalkohol	$C^2H^4(OH)^2$ Aethylenglycol
$C^2H^5 . OH$ Aethylalkohol	$C^3H^6(OH)^2$ Propylenglycol
$C^3H^7 . OH$ Propylalkohol	$C^4H^8(OH)^2$ Butylenglycol.
Dreiatomiger Alkohol:	**Vieratomiger Alkohol:**
$C^3H^5(OH)^3$ Glycerin	$C^4H^6(OH)^4$ Erythrit
Fünfatomiger Alkohol:	**Sechsatomiger Alkohol:**
$C^6H^7(OH)^5$ Quercit	$C^6H^8(OH)^6$ Mannit

etc.

Die Kohlenwasserstoffreste, welche mit Hydroxyl: OH, zu einem einatomigen Alkohole verbunden sind, fungiren als einwerthige Alkoholradicale oder Alkyle, z. B.: CH^3, Methyl; C^2H^5, Aethyl; C^3H^7, Propyl; die Kohlenwasserstoffreste, welche mit zwei Hydroxylen: OH, zu zweiatomigen Alkoholen verbunden sind, als zweiwerthige Alkoholradicale oder Alkylene, z. B.: C^2H^4, Aethylen; C^3H^6, Propylen; C^4H^8, Butylen; die Kohlenwasserstoffreste der dreiatomigen Alkohole als dreiwerthige Alkoholradicale, die der *n*-atomigen Alkohole als *n*-werthige Alkoholradicale (vergl. S. 25, 39 und S. 68).

Der generelle Name „Alkohol“ ist von dem Hauptrepräsentanten dieser Verbindungsclasse, dem Weingeist oder Aethylalkohol, entlehnt, welcher bereits seit dem 16. Jahrhundert mit diesem Namen bezeichnet wird.

Die Alkohole verhalten sich gegen Pflanzenfarben vollkommen indifferent. Sie haben ferner die gemeinsame Eigenschaft, den Wasserstoff der Hydroxylgruppe leicht gegen Säureradicale auszutauschen, und so salzartige Verbindungen zu bilden, welche man als zusammengesetzte Aether bezeichnet. Letztere Eigenschaft der Alkohole giebt ein Mittel an die Hand, um zu entscheiden, wie viel Hydroxylgruppen in denselben enthalten sind oder wie vielatomig der betreffende Alkohol ist — Bestimmung der Atomigkeit. Kann in einem Alkohol nur ein Atom Wasserstoff durch ein einwerthiges Säureradical, z. B. Acetyl: C^2H^3O, oder Benzoyl: C^7H^5O, ersetzt werden, so enthält derselbe nur eine Hydroxylgruppe und ist also ein einatomiger, können dagegen in einem Alkohol zwei oder mehrere einwerthige Säureradicale eingeführt werden, so ist derselbe ein zwei- oder mehratomiger:

$C^2H^5.OH$	+	$C^2H^3O.Cl$	=	$C^2H^5.OC^2H^3O$	+	HCl
Aethylalkohol		Acetylchlorid		Essigäther		Chlorwasserstoff
$C^6H^8(OH)^6$	+	$6C^2H^3O.Cl$	=	$C^6H^8(OC^2H^3O)^6$	+	6HCl
Mannit		Acetylchlorid		Hexaacetylmannit		Chlorwasserstoff

Wirkt Kalium oder Natrium auf die Alkohole, besonders die einatomigen, ein, so findet ein Austausch des Hydroxylwasserstoffs gegen diese Metalle, unter Entwickelung von Wasserstoff statt, z. B.:

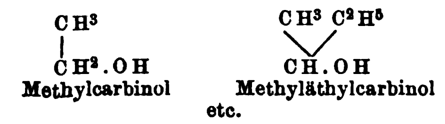
$CH^3.OH$	+	K	=	$CH^3.OK$	+	H
Methylalkohol		Kalium		Kaliummethylat		Wasserstoff
$C^2H^4(OH)^2$	+	2Na	=	$C^2H^4(ONa)^2$	+	2H
Aethylenglycol		Natrium		Natriumäthylenat		Wasserstoff

Die auf diese Weise entstehenden Metallverbindungen der Alkohole bezeichnet man als Alkylate oder Alkylenate, je nachdem sich dieselben von einem ein- oder zweiatomigen Alkohol ableiten.

1. Einatomige Alkohole: $C^nH^{2n+1}.OH$.

Die einatomigen Alkohole, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Hydroxyl: OH, ableiten, oder die sogenannten Carbinole*), entsprechen in

*) D. h. Alkohole, die sich von dem Methylalkohol oder dem Carbinol: $CH^3.OH$, durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradicale ableiten, z. B.:



etc.



ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^n H^{2n+2}O$ oder $C^n H^{2n+1}.OH$, worin *n* durch die Zahlen 1 bis 30 ersetzt sein kann. Je nach der Stellung, welche die Hydroxylgruppe: OH, zu den in den einatomigen Alkoholen enthaltenen Kohlenstoffatomen einnimmt, unterscheidet man **primäre einatomige Alkohole, secundäre einatomige Alkohole** und **tertiäre einatomige Alkohole.**

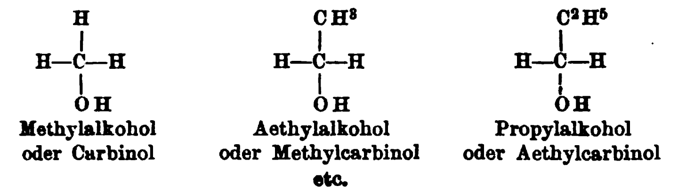
a. Die **primären Alkohole** enthalten die Hydroxylgruppe an einem **endständigen, primär gebundenen** Kohlenstoffatome, d. h. die Hydroxylgruppe ist an ein Kohlenstoffatom gelagert, welches nur noch mit **einem** Kohlenstoffatome in Verbindung steht, z. B.:

Aethylalkohol	Propylalkohol	Norm. Butylalkohol	Isobutylalkohol
CH^3 | $CH^2.OH$	CH^3 | CH^2 | $CH^2.OH$	CH^3 | CH^2 | CH^2 | $CH^2.OH$	CH^3 CH^3 \\ / CH | $CH^2.OH$

Die primären Alkohole enthalten in Folge dieser Bindungsweise sämmtlich das Hydroxyl: OH, in Gestalt der Gruppe:

$$CH^2.OH = H\!-\!\overset{|}{\underset{|\atop OH}{C}}\!-\!H$$

und können in Folge dessen aufgefasst werden als **Methylalkohol** oder **Carbinol**: $CH^3.OH$, in welchem **ein** Atom Wasserstoff durch ein einwerthiges Alkoholradical ersetzt ist, z. B.:

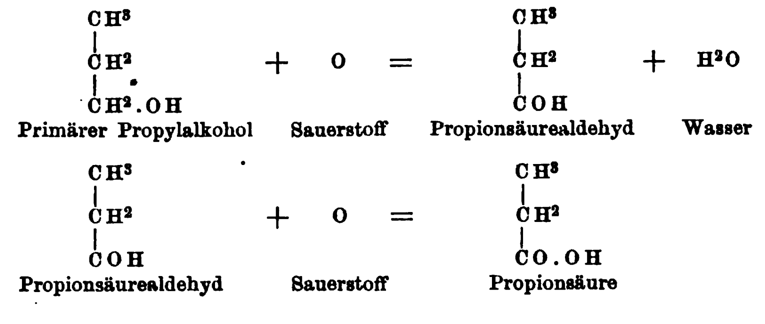


Methylalkohol oder Carbinol — Aethylalkohol oder Methylcarbinol — Propylalkohol oder Aethylcarbinol

etc.

Besonders charakteristisch für die primären Alkohole ist das Verhalten bei der Oxydation. Hierbei liefern dieselben zunächst einen Aldehyd und bei weiterer Oxydation eine einbasische organische Säure, welche die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält, wie der der Oxydation unterworfene Alkohol.

Die Gruppe $CH^2.OH$ geht bei der Oxydation der primären Alkohole zunächst in COH über, und diese bei der weiteren Einwirkung von Sauerstoff in CO.OH, z. B.:



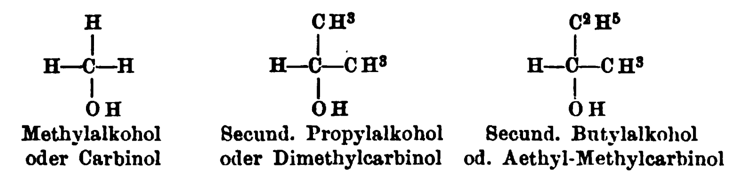
b. Die **secundären Alkohole** enthalten die Hydroxylgruppe: OH, an einem secundär gebundenen Kohlenstoffatome, d. h. die Hydroxylgruppe ist an ein Kohlenstoffatom gelagert, welches noch mit **zwei** anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, z. B.:



Die secundären Alkohole enthalten in Folge dieser Bindungsweise sämmtlich das Hydroxyl: OH, in Gestalt der Gruppe:

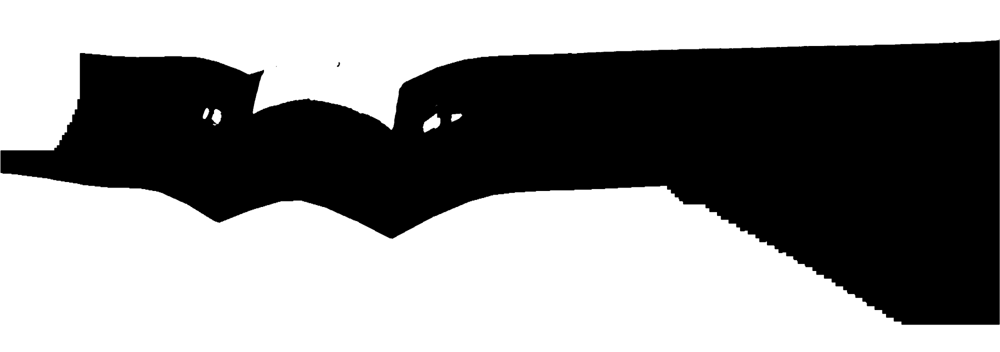
$$CH.OH = H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$$

und können in Folge dessen aufgefasst werden als **Methylalkohol** oder **Carbinol**: $CH^3.OH$, in welchem **zwei** Atome Wasserstoff durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt sind, z. B.:



Der kohlenstoffärmste secundäre Alkohol muss natürgemäss **drei** Atome Kohlenstoff enthalten.

Bei der **Oxydation** liefern die secundären Alkohole zunächst durch Umwandlung der Gruppe CH.OH in CO **Ketone**, welche ihrerseits dann bei der weiteren **Oxydation in Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte zerfallen**, z. B.:



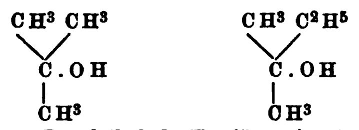
$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array} + O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + H^2O$$

Secundärer Propylalkohol — Sauerstoff — Dimethylketon (Aceton) — Wasser

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + 3\,O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Dimethylketon — Sauerstoff — Essigsäure — Ameisensäure

c. Die tertiären Alkohole enthalten die Hydroxylgruppe an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom, d. h. die Hydroxylgruppe ist an ein Kohlenstoffatom gelagert, welches noch mit drei anderen in Verbindung steht, z. B.:



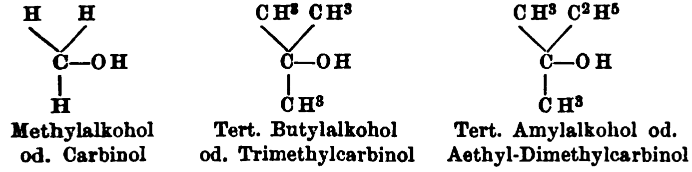
Tertiärer Butylalkohol — Tertiärer Amylalkohol

Der kohlenstoffärmste tertiäre Alkohol muss naturgemäss wenigstens vier Atome Kohlenstoff enthalten.

Die tertiären Alkohole enthalten das Hydroxyl: OH, in Gestalt der Gruppe:

$$C.OH = -\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH,$$

sie erscheinen daher als Methylalkohol oder Carbinol: $CH^3.OH$, in welchem drei Atome Wasserstoff durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt sind:



Methylalkohol od. Carbinol — Tert. Butylalkohol od. Trimethylcarbinol — Tert. Amylalkohol od. Aethyl-Dimethylcarbinol

Bei der Oxydation zerfallen die tertiären Alkohole, ohne vorherige Bildung von Aldehyden oder Ketonen, unter Auflösung ihres Kohlenstoffkernes, in Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte.

So liefert z. B. der tertiäre Butylalkohol bei der Oxydation hauptsächlich Essigsäure und Kohlensäure, neben kleinen Mengen von Ameisensäure und Propionsäure.

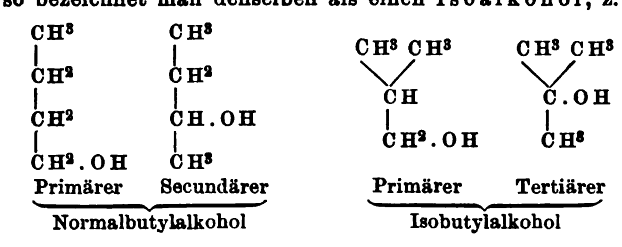
Die verschiedenen Arten der einatomigen Alkohole, die primären, secundären und tertiären Alkohole, unterscheiden sich somit wesentlich



von einander durch die Producte, welche dieselben bei der Oxydation liefern. Will man daher entscheiden, ob ein einatomiger Alkohol ein primärer, secundärer oder tertiärer ist, so ist es nur erforderlich, denselben der Oxydation zu unterwerfen und die dabei auftretenden Producte näher zu studiren.

Die Unterscheidung der drei Arten von einatomigen Alkoholen kann leicht auch in der Weise geschehen, dass man dieselben zunächst durch Einwirkung von Jod und Phosphor in Jodüre verwandelt (s. S. 99), diese (0,3 bis 0,5 g) mit der doppelten Menge salpetrigsauren Silbers destillirt, das Destillat mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium in concentrirter Kalilauge schüttelt, und tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zusetzt. Erhält man hierbei eine Rothfärbung (Nitrolsäurebildung), so liegt ein primärer Alkohol vor; entsteht hierbei eine Blaufärbung, so ist der geprüfte Alkohol ein secundärer (Pseudonitrolbildung); das Ausbleiben jeder Färbung beweist dagegen, dass der fragliche Alkohol ein tertiärer ist. Ueber die Einzelheiten dieser Reaction s. V. Meyer und J. Locher, Berichte der deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1510.

Sind die Kohlenstoffatome eines einatomigen Alkoholes sämmtlich in einfacher, offener, sogenannter normaler Kette (s. S. 40) mit einander verbunden, so bezeichnet man denselben als einen normalen Alkohol. Leitet sich dagegen ein eintomiger Alkohol von einem Kohlenwasserstoffe ab, welcher Seiten oder Nebenketten (s. S. 40) enthält, so bezeichnet man denselben als einen Isoalkohol, z. B.:



Vorkommen und Bildung der einatomigen Alkohole: $C^n H^{2n+1}.OH$.

Die Anfangsglieder der einatomigen Alkohole der Sumpfgasreihe $C^nH^{2n+1}.OH$, der Methylalkohol: $CH^3.OH$, und der Aethylalkohol: $C^2H^5.OH$, finden sich fertig gebildet in einigen Pflanzen (s. dort). Mehrere andere Alkohole dieser Reihe kommen in Gestalt von zusammengesetzten Aethern organischer Säuren in der Natur vor, und zwar sowohl im Pflanzenreiche, als auch im Thierreiche. Einige Vertreter dieser Gruppe von Alkoholen finden sich auch als Begleiter des Aethylalkohols: $C^2H^5.OH$, in den Producten der Gährung von Zuckerarten, vermittelst eines pflanzlichen Fermentes, der Hefe.



Die natürlich vorkommenden einatomigen Alkohole, ebenso die durch Gährung erzeugten, scheinen meist primärer Natur zu sein.

Zur künstlichen Darstellung der einatomigen Alkohole können verschiedene Methoden Verwendung finden, von denen die wichtigsten im Nachstehenden erörtert werden mögen:

1. Man führt die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe durch directe Einwirkung von Chlor in Monochlorsubstitutionsproducte über, und behandelt letztere mit Kaliumhydroxyd, z. B.:

$$\underset{\text{Hexan}}{C^6H^{14}} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} = \underset{\text{Monochlorhexan}}{C^6H^{13}Cl} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl}$$

$$\underset{\text{Monochlorhexan}}{C^6H^{13}Cl} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Hexylalkohol}}{C^6H^{13}.OH} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl}$$

Zweckmässiger ist es, jene Monochlorsubstitutionsproducte durch Erhitzen mit essigsaurem Silber oder mit essigsaurem Kalium zunächst in Aether der Essigsäure überzuführen und letztere alsdann mittelst Kaliumhydroxyd in Alkohole zu verwandeln, z. B.:

$$\underset{\text{Monochlorhexan}}{C^6H^{13}Cl} + \underset{\text{Essigsaures Silber}}{C^2H^3AgO^2} = \underset{\text{Essigsaurer Hexyläther}}{C^2H^3(C^6H^{13})O^2} + \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl}$$

$$\underset{\text{Essigsaurer Hexyläther}}{C^2H^3(C^6H^{13})O^2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Hexylalkohol}}{C^6H^{13}.OH} + \underset{\text{Essigsaures Kalium}}{C^2H^3KO^2}$$

Je nach der Stellung, welche das Chloratom in jenen Monochlorsubstitutionsproducten der Ethane einnimmt, d. h. je nachdem dasselbe an ein primär, secundär oder tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gelagert ist (vgl. oben), wird der nach obiger Bildungsweise erzeugte Alkohol auch ein primärer, secundärer oder tertiärer sein.

2. Einige primäre Alkohole werden fast nur aus den Aldehyden der entsprechenden einbasischen Säuren gleichen Kohlenstoffgehaltes, durch Einwirkung von Wasserstoff im *statu nascendi* dargestellt, z. B.:

$$\underset{\text{Buttersäurealdehyd}}{C^4H^8O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2\,H} = \underset{\text{Butylalkohol}}{C^4H^9.OH}$$

3. Eine weitere Darstellungsweise primärer Alkohole, und zwar aus den entsprechenden einbasischen Säuren gleichen Kohlenstoffgehaltes, besteht darin, dass man die Ammoniumsalze derselben durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid in die sogenannten Nitrile verwandelt, letztere durch nascirenden Wasserstoff in primäre Monamine überführt und aus diesen mittelst salpetriger Säure schliesslich die Alkohole erzeugt, z. B.:

$$\underset{\text{Essigsaures Ammonium}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CO.ONH^4\end{matrix}} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} + \underset{\text{Acetonitril}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CN\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Acetonitril}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CN\end{matrix}} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4\,H} = \underset{\text{Aethylamin}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.NH^2\end{matrix}}$$



$$\underset{\text{Aethylamin}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.NH^2\end{matrix}} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO^2} = \underset{\text{Aethylalkohol}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Stickstoff}}{2N}$$

Zur Darstellung der secundären Alkohole behandelt man gewöhnlich die entsprechenden Ketone gleichen Kohlenstoffgehalts mit nascirendem Wasserstoff, z. B.:

$$\underset{\text{Dimethylketon}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CO\\|\\CH^3\end{matrix}} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} = \underset{\text{Secund. Propylalkohol}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CH^3\end{matrix}}$$

Auch die primären normalen Alkohole lassen sich in secundäre Alkohole verwandeln, wenn man erstere durch wasserentziehende Agentien zunächst in Alkylene verwandelt (s. S. 89) und letztere alsdann mit rauchender Jodwasserstoffsäure gelinde erwärmt. Bei letzterer Behandlung wird ein Molecül HJ derartig zu den Alkylenen addirt, dass das Jodatom in die secundäre, das Wasserstoffatom in die primäre Stelle tritt, z. B.:

$$\underset{\text{Norm. Propylalkohol}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} = \underset{\text{Propylen}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH\\||\\CH^2\end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Propylen}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH\\||\\CH^2\end{matrix}} + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{HJ} = \underset{\text{Secund. Propyljodid}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CHJ\\|\\CH^3\end{matrix}}$$

Das so erhaltene secundäre Jodid kann alsdann mittelst essigsauren Silbers, wie oben erörtert, leicht in einen Essigsäureäther verwandelt und dieser durch Kaliumhydroxyd in einen secundären Alkohol übergeführt werden.

Umgekehrt kann man auch secundäre Alkohole in primäre normale Alkohole verwandeln, indem man erstere mittelst Jodphosphor in secundäre Jodide und letztere durch nascirenden Wasserstoff in Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe überführt, z. B.:

$$3\underset{\text{Secund. Propylalkohol}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CH^3\end{matrix}} + \underset{\text{Phosphorjodür}}{PJ^3} = 3\underset{\text{Secund. Propyljodid}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CHJ\\|\\CH^3\end{matrix}} + \underset{\text{Phosphorige Säure}}{H^3PO^3}$$

$$\underset{\text{Secund. Propyljodid}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CHJ\\|\\CH^3\end{matrix}} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} = \underset{\text{Propan}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^3\end{matrix}} + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{HJ}$$



Die auf diese Weise erzeugten Ethane können durch directe Einwirkung von Chlor, wobei besonders primäre Chloride entstehen, in Monochlorethane verwandelt und letztere durch Kaliumhydroxyd, bezüglich durch essigsaures Silber und Kaliumhydroxyd (vgl. oben) in primäre Alkohole übergeführt werden.

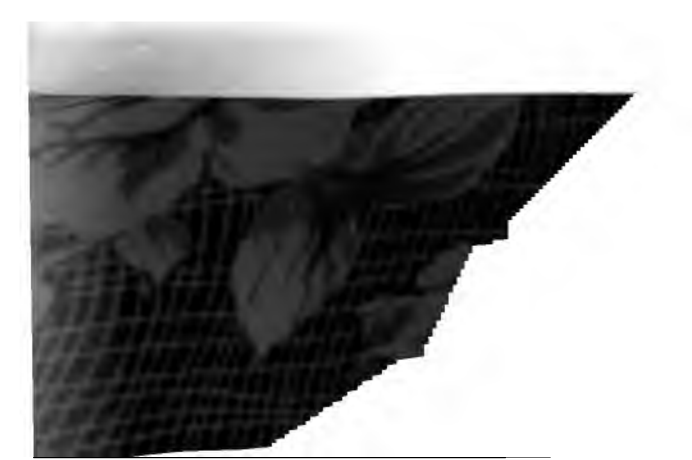
Die **tertiären Alkohole** werden meist durch Einwirkung der Chloride einbasischer Säuren auf die Zinkverbindungen einwerthiger Alkoholradicale (s. S. 69), und Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser dargestellt, z. B.:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{\overset{CH^3}{\overset{|}{CO.Cl}}} + \underset{\text{Zinkmethyl}}{2Zn(CH^3)^2} = \underset{CH^3\ CH^3}{\overset{CH^3}{\overset{|}{CO.ZnCH^3}}} + ZnClCH^3$$

$$\underset{CH^3\ CH^3}{\overset{CH^3}{\overset{|}{CO.ZnCH^3}}} + 2H^2O = \underset{\text{Tertiärer Butylalkohol}}{\underset{CH^3\ CH^3}{\overset{CH^3}{\overset{|}{C.OH}}}} + \underset{\text{Zinkhydroxyd}}{Zn(OH)^2} + \underset{\text{Methan}}{CH^4}$$

Den einatomigen Alkoholen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz **eines** Wasserstoffatomes durch Hydroxyl: OH, ableiten, kommt, wie bereits oben erwähnt, die allgemeine Formel $C^nH^{2n+2}O$ oder $C^nH^{2n+1}.OH$, zu, worin *n* durch die Zahlen 1 bis 30 ersetzt sein kann. Die Alkohole dieser homologen Reihe sind nur zum Theil bis jetzt bekannt:

Kohlenwasserstoffe		Einatomige Alkohole			
CH^4	Methan	CH^4O	oder	$CH^3.OH$	Methylalkohol
C^2H^6	Aethan	C^2H^6O	„	$C^2H^5.OH$	Aethylalkohol
C^3H^8	Propan	C^3H^8O	„	$C^3H^7.OH$	Propylalkohole
C^4H^{10}	Butan	$C^4H^{10}O$	„	$C^4H^9.OH$	Butylalkohole
C^5H^{12}	Pentan	$C^5H^{12}O$	„	$C^5H^{11}.OH$	Amylalkohole
C^6H^{14}	Hexan	$C^6H^{14}O$	„	$C^6H^{13}.OH$	Hexylalkohole
C^7H^{16}	Heptan	$C^7H^{16}O$	„	$C^7H^{15}.OH$	Heptylalkohole
C^8H^{18}	Octan	$C^8H^{18}O$	„	$C^8H^{17}.OH$	Octylalkohole
C^9H^{20}	Nonan	$C^9H^{20}O$	„	$C^9H^{19}.OH$	Nonylalkohole
$C^{10}H^{22}$	Dekan	$C^{10}H^{22}O$	„	$C^{10}H^{21}.OH$	Dekatylalkohole
—		—		—	
—		—		—	
—		—		—	
$C^{16}H^{34}$	Cetylwasserstoff	$C^{16}H^{34}O$	„	$C^{16}H^{33}.OH$	Cetylalkohol
—		—		—	
—		—		—	
—		—		—	
$C^{27}H^{56}$	Cerylwasserstoff	$C^{27}H^{56}O$	„	$C^{27}H^{55}.OH$	Cerylalkohol
—		—		—	
—		—		—	
—		—		—	
$C^{30}H^{62}$	Melissylwasserstoff	$C^{30}H^{62}O$	„	$C^{30}H^{61}.OH$	Melissylal[illegible]



Die ersten zehn Glieder vorstehender Alkoholreihe sind farblose, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, die kohlenstoffreicheren Glieder dagegen feste, nur zum Theil ohne Zersetzung flüchtige Körper. Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol sind in Wasser in jedem Mengenverhältnisse löslich; bei den kohlenstoffreicheren Alkoholen vermindert sich die Löslichkeit in Wasser in dem Maasse, wie der Kohlenstoffgehalt derselben steigt, so dass die Endglieder dieser Alkoholreihe, z. B. Cetyl-, Ceryl- und Melissylalkohol, darin vollständig unlöslich sind.

Methylalkohol: $CH^3.OH$.

(C: 37,5; H: 12,5; O: 50,0.)

Syn.: *Alcohol methylicus, alcohol ligni, spiritus ligni*, Holzgeist, Holzalkohol, Carbinol, Methyloxydhydrat.

Geschichtliches. Der Methylalkohol ist im Jahre 1812 von Ph. Taylor in den Producten der trocknen Destillation des Holzes entdeckt, jedoch erst 1835 von Dumas und Péligot näher untersucht und als ein Alkohol erkannt worden.

Vorkommen. Der Methylalkohol findet sich im freien Zustande in den jungen Früchten von *Heracleum giganteum hort.*, von *Pastinaca sativa*, von *Anthriscus cerefolium* und von *Heracleum Sphondylium*. Der Salicylsäureäther des Methylalkohols: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OCH^3\end{cases}$, kommt vor in dem ätherischen Oele von *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl), von *Gaultheria leucocarpa*, von *Gaultheria punctata*, von *Monotropa Hypopitys* und von einigen anderen Gaultheria- und Ericaarten.

Der Methylalkohol entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes und der Melasseschlempe (s. S. 100); er findet sich in dem wässerigen Antheile des Destillates zu etwa 1 Proc. vor.

Darstellung.

Aus den Destillationsproducten des Holzes. Unterwirft man Holz in stehenden eisernen Cylindern oder in liegenden gusseisernen Retorten der trocknen Destillation, so bleibt ein Theil des Kohlenstoffes als Kohle in den Destillirapparaten zurück, während der Rest der Holzbestandtheile zum Theil in Gestalt brennbarer Gase und Dämpfe — Holzgas (s. S. 95) —, zum Theil in Form von Körpern entweicht, welche sich beim Abkühlen zu einer braunen theerartigen Masse — Holztheer (s. unter Kreosot) — und einer auf letzterer schwimmenden wässerigen Flüssigkeit — Holzessig — verdichten.

Der Holzessig (s. dort) enthält neben anderen zahlreichen Verbindungen als wesentlichste Bestandtheile Wasser, Methylalkohol und Essigsäure. Da der Siedepunkt des Methylalkohols (66° C.) beträchtlich tiefer liegt, als der des Wassers und der Essigsäure, so kann derselbe durch fractionirte Destillation von letzteren geschieden werden. Zu diesem Behufe wird der Holzessig, meist nach vorheriger Neutralisation mit Soda oder Aetzkalk, der Destillation unter



worfen, das erste Zehntel des Destillates, welches die flüchtigsten Antheile enthält, gesondert und entweder direct als solches, oder nach nochmaliger Rectification über Aetzkalk, als roher Holzgeist oder roher Holzspiritus in den Handel gebracht.

Der rohe Holzgeist enthält neben Methylalkohol besonders Aceton: $CH^3—CO—CH^3$, essigsauren Methyläther: $CH^3—CO.OCH^3$, Allylalkohol: $C^3H^5.OH$, beträchtliche Mengen hochsiedender, unangenehm riechender Oele und harzartiger brenzlicher Producte. In kleinerer Menge finden sich in dem rohen Holzgeiste Acetaldehyd: C^2H^4O, Aethylalkohol: $C^2H^5.OH$, Methyl-Aethylketon: $CH^3—CO—C^2H^5$, Dimethylacetal: $C^2H^4(OCH^3)^2$, Toluol: $C^6H^5.CH^3$, Isoxylol: $C^6H^4(CH^3)^2$, Isocymol (Dimethyläthylbenzol): $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{cases}$, Condensationsproducte des Acetons etc.

Die Trennung der Bestandtheile des rohen Holzgeistes geschieht behufs Gewinnung des Methylalkohols mit Hülfe verschieden construirter Colonnenapparate, in denen derselbe einer systematischen Fractionirung unterworfen wird, nachdem durch Aetzalkalien der essigsaure Methyläther zerlegt und ein Theil der übelriechenden Beimengungen durch schwache Oxydationsmittel zerstört ist.

Um aus käuflichem Methylalkohol, welcher meist noch etwas Aceton etc. enthält, nahezu reinen Methylalkohol darzustellen, benutzt man bisweilen die Eigenschaft desselben, mit Chlorcalcium eine krystallisirbare Verbindung einzugehen, die bei 100⁰ nicht zersetzt wird, aber bei der Destillation mit Wasser allen Methylalkohol wieder abgiebt. Zu diesem Zwecke versetzt man den käuflichen Methylalkohol mit überschüssigem, geschmolzenem Chlorcalcium, erhitzt im Wasserbade, so lange noch flüchtige Producte entweichen, destillirt den Rückstand mit Wasser und rectificirt das Destillat wiederholt über Aetzkalk.

In chemischer Reinheit lässt sich der Methylalkohol nur durch Umwandlung in den krystallinischen, daher leicht zu reinigenden Oxalsäure-Methyläther: $\begin{matrix}CO.OCH^3\\|\\CO.OCH^3\end{matrix}$, und Zersetzen des letzteren mit Aetzkali erhalten. Auch den durch Chlorcalcium in obiger Weise gereinigten Präparaten haften noch Spuren brenzlicher Verunreinigungen an.

Zur Darstellung des oxalsauren Methyläthers destillirt man ein Gemisch aus 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, 1 Thl. Methylalkohol und 2 Thln. gepulverten, sauren oxalsauren Kaliums. Sobald im Retortenhalse oder im Kühlrohre sich Krystalle von oxalsaurem Methyläther zeigen:

$$\underset{\text{Saures oxals. Kalium}}{\begin{matrix}CO.OK\\|\\CO.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Methylalkohol}}{2CH^3.OH} = \underset{\text{Oxalsaurer Methyläther}}{\begin{matrix}CO.OCH^3\\|\\CO.OCH^3\end{matrix}} + \underset{\text{Saures schwefels. Kalium}}{KHSO^4} + \underset{\text{Wasser,}}{2H^2O}$$

wechselt man die Vorlage und fährt mit der Destillation so lange fort, als diese Verbindung noch übergeht. Die auf diese Weise gewonnenen Krystalle sind zwischen Fliesspapier zu pressen, durch Destillation mit Wasser oder mit Kalilauge zu zersetzen:

$$\underset{\text{Oxalsaurer Methyläther}}{\begin{matrix}CO.OCH^3\\|\\CO.OCH^3\end{matrix}} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Methylalkohol}}{2CH^3.OH} + \underset{\text{Oxalsaures Kalium,}}{\begin{matrix}CO.OK\\|\\CO.OK\end{matrix}}$$

und das Destillat durch Rectification über Aetzkalk zu entwässern.



Auch aus dem ätherischen Oele von *Gaultheria procumbens*, einer nordamerikanischen Ericacee, welches aus etwa 90 Proc. salicylsaurem Methyläther und 10 Proc. eines Kohlenwasserstoffs: $C^{10}H^{16}$, dem Gaultherylen, besteht, lässt sich durch Destillation mit Kalilauge und Rectification des Destillates über Aetzkalk, ebenfalls Methylalkohol darstellen:

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OCH^3\end{cases} + KOH = CH^3.OH + C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OK\end{cases}$$

Salicylsaurer Methyläther — Kaliumhydroxyd — Methylalkohol — Salicylsaures Kalium

Eigenschaften. Der Methylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, rein geistig, dem Aethylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit von brennendem, nicht angenehmem Geschmacke. Derselbe siedet bei 66°C. und besitzt ein specif. Gewicht von 0,7997 bei 15°.

Der Methylalkohol ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Wasser. Mit Wasser, Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen mischt sich der Methylalkohol in jedem Mengenverhältnisse, und zwar mit Wasser unter Volumverminderung und Erwärmung.

Mit Chlorcalcium (siehe oben) und mit wasserfreiem Aetzbaryt vereinigt sich der Methylalkohol zu krystallisirbaren Verbindungen, welche durch Wasser wieder in die Componenten zerlegt werden.

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit Methylalkohol unter starkem Erwärmen und Bildung von Methylschwefelsäure: CH^3HSO^4. Erwärmt man das Gemisch, so entsteht je nach den Mengenverhältnissen, welche von Methylalkohol und Schwefelsäure angewendet werden, Methyläther: $CH^3.O.CH^3$, oder Schwefelsäuremethyläther: $(CH^3)^2SO^4$.

Salpetersäure führt je nach der Concentration und der obwaltenden Temperatur den Methylalkohol in Ameisensäure: HCO.OH, salpetersauren Methyläther: CH^3NO^3, und salpetrigsauren Methyläther: CH^3NO^2, etc. über.

Rauchende Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure verwandeln den Methylalkohol in Chlor-, Brom- und Jodmethyl: CH^3Cl, CH^3Br und CH^3J (s. dort).

Chlor und Brom erzeugen bei Gegenwart von Aetzalkalien aus dem Methylalkohol Chloroform: $CHCl^3$, und Bromoform: $CHBr^3$, (siehe dort). Jod liefert unter analogen Bedingungen kein Jodoform.

Durch oxydirende Agentien wird der Methylalkohol in Formaldehyd: HCOH, und in Ameisensäure: HCO.OH, verwandelt (siehe unter Formaldehyd). Ameisensäure wird, unter Entwickelung von Wasserstoff, auch gebildet, wenn der Dampf des Methylalkohols über erhitzten Natronkalk geleitet wird. Kaliumhydroxyd erzeugt unter den gleichen Bedingungen neben Ameisensäure auch Oxalsäure: $\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$.

Kalium und Natrium lösen sich in dem Methylalkohol auf, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Kalium- und Natriummethylat: $CH^3.OK$ und $CH^3.ONa$.



Anwendung. Der Methylalkohol findet an Stelle des Aethylalkohols Verwendung zum Lösen von Fetten, Harzen, ätherischen Oelen etc., zur Bereitung von Polituren und Firnissen und besonders zur Herstellung von Brom- und Jodmethyl, welche in der Fabrikation violetter, blauer und grüner Anilinfarben ausgedehnte Anwendung finden.

Prüfung. Die Reinheit des Methylalkohols ergiebt sich zunächst durch den constanten Siedepunkt: 66° C., das specifische Gewicht: 0,80 bei 15° C., die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaction und die klare Löslichkeit in Wasser: empyreumatische Stoffe.

Der Methylalkohol besitze einen rein geistigen, dem Aethylalkohol ähnlichen, durchaus nicht brenzlichen Geruch. Verreibt man daher davon einige Tropfen auf der Handfläche, so verbleibe kein unangenehmer, empyreumatischer Geruch. Durch Vermischen mit dem doppelten Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure erleide der Methylalkohol keine Färbung: empyreumatische Producte etc.

Da im Handel Holzgeist von verschiedenem Wassergehalte und von verschiedener Reinheit vorkommt und hierbei aus dem specifischen Gewichte und Siedepunkte kein sicherer Schluss auf den wirklichen Gehalt an reinem Methylalkohol zu ziehen ist, so pflegt man den Werth des käuflichen Präparates meist nach der Menge von Jodmethyl: CH^3J, zu bemessen, welche dasselbe zu bilden im Stande ist. Zu diesem Zwecke verfährt man nach Krämer und Grodzki in folgender Weise: In ein kleines Kölbchen von 30 ccm Inhalt, welches mit einem rechtwinklig angesetzten Kühlrohre versehen und in dessen Stöpsel ein Tropftrichter mit Hahn eingefügt ist (Fig. 17), bringt man 15 g

Fig. 17.



Zweifach-Jodphosphor: PJ^2, lässt 5 ccm des zu untersuchenden Methylalkohols tropfenweise einfliessen und fügt noch 5 ccm einer Lösung von 1 Thl. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure von 1,7 specif. Gewicht zu. Der Apparat ist so zu stellen, dass die während des Erwärmens in dem Kühlrohre verdichteten Dämpfe in das Kölbchen zurückfliessen. Nach kurzem Digeriren (5 Minuten) am aufsteigenden Kühler wird letzterer geneigt und das gebildete Jodmethyl aus dem Wasserbade in ein 25 ccm fassendes, theilweise mit Wasser gefülltes,



graduirtes Gefäss abdestillirt. Nach Beendigung der Destillation wird das Kühlrohr mit wenig Wasser nachgespült, das Gefäss bis zur Marke mit Wasser gefüllt, das gebildete Jodmethyl damit geschüttelt und dann die Menge des letzteren bei 15⁰ C. abgelesen.

5 ccm absoluten, chemisch reinen Methylalkohols liefern in praxi 7,2 ccm Jodmethyl (der Theorie nach 7,8 ccm).

Aceton. Bei der Prüfung des Methylalkohols auf Aceton ist es erforderlich, dasselbe nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu ermitteln, da einestheils die reinsten Handelssorten des Methylalkohols immer noch Spuren von Aceton enthalten, anderntheils schon eine Beimengung von mehr als 1 Proc. den Methylalkohol für die Farbenindustrie ungeeignet macht. Zu diesem Zwecke verfährt man nach G. Krämer in folgender Weise: In einem Kölbchen schüttelt man 10 ccm Natronlauge (80 g geschmolzenes Aetznatron in 1000 ccm) mit 1 ccm des zu prüfenden Methylalkohols, fügt hierauf 5 ccm Jodlösung (254 g Jod, 500 g Jodkalium in 1000 ccm) zu, schüttelt abermals tüchtig durch, und nimmt alsdann das ausgeschiedene Jodoform durch Schütteln mit 10 ccm alkoholfreien Aethers auf. Von der nach kurzer Zeit sich klar absetzenden Aetherschicht, die etwa 9,5 ccm beträgt, wird ein aliquoter Theil (5 ccm) mittelst einer Pipette herausgenommen und auf einem gewogenen Uhrglase verdampft. Nach dem Verdampfen des Aethers wird das Uhrglas kurze Zeit über Schwefelsäure gestellt und alsdann gewogen.

Da ein Molecül Aceton (58 Gew.-Thle.) 1 Molecül Jodoform (394 Gew.-Thle.) liefert, von dem $\frac{9,5}{5}$ auf dem Uhrglase gewogen wurden, so hat man die ermittelte Gewichtsmenge von Jodoform nur mit $\frac{58 \times 9,5}{394 \times 5}$ = nahezu 0,28 zu multipliciren, um das in 1 ccm des geprüften Methylalkohols vorhandene Aceton zu erhalten. Unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes des geprüften Methylalkohols lässt sich dann durch eine einfache Rechnung auch der Procentgehalt an Aceton ermitteln.

Angenommen, man habe in 1 ccm Methylalkohol von 0,80 specif. Gewicht 0,01 g Aceton gefunden, so würde sich ein Procentgehalt von 1,25 ergeben:

$$0,80 : 100 = 0,01 : x; \quad x = 1,25.$$

Aethylalkohol: $C^2H^5.OH$ oder $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$.

(C: 52,18; H: 13,04; O: 34,78.)

Syn.: *Alcohol aethylicus*, *alcohol vini*, *spiritus vini*, Alkohol.

Geschichtliches. Wenn auch schon im Alterthume verschiedene alkoholhaltige Flüssigkeiten als Genussmittel dienten, so war doch in der damaligen Zeit der wirksame Bestandtheil derselben und die Kunst seiner Abscheidung aus diesen Getränken völlig unbekannt. Erst im 8. Jahrhundert scheinen die Araber und Egypter durch Destillation des Weines den Alkohol im verdünnten Zustande gewonnen zu haben. Im concentrirteren Zustande wurde der Alkohol erst im 13. Jahrhundert durch Raymundus Lullus bekannt, welcher denselben als Arznei-



mittel anwendete und als „*ultima consolatio corporis humani*" bezeichnete. Eingehendere Angaben über die Entwässerung des Alkohols mittelst Pottasche sind später von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gemacht, die vollständige Entwässerung ist jedoch erst im Jahre 1796 durch Lowitz und gleichzeitig durch Richter bewirkt worden.

Die gegenwärtig allgemein gebräuchliche, etymologisch kaum zu deutende Bezeichnung „Alkohol" datirt aus dem 16. Jahrhundert.

Lavoisier gab im Jahre 1787 an, dass der Alkohol als „Hauptbestandtheile" Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalte; die Mengenverhältnisse dieser Bestandtheile bestimmte jedoch erst Théodore de Saussure im Jahre 1814.

Vorkommen. Der Aethylalkohol kommt im freien Zustande vor in den jungen Früchten von *Pastinaca sativa*, *Heracleum giganteum hort.*, *Heracleum sphondylium* und *Anthriscus cerefolium*. Derselbe findet sich ferner in kleiner Menge in dem rohen Holzgeist, im Steinkohlentheer, im Harn nach dem Genusse alkoholischer Getränke, sowie im Harn der Diabetiker. Der Buttersäureäther des Aethylalkohols: $C^3H^7—CO.OC^2H^5$, kommt vor in dem ätherischen Oele obiger Heracleumarten.

Der Aethylalkohol wird gebildet bei der geistigen oder alkoholischen Gährung (siehe unten) verschiedener Zuckerarten, welche hierbei durch die Lebensthätigkeit niederer pflanzlicher Organismen zu etwa 94 Proc. in Kohlensäureanhydrid und Alkohol zerfallen:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Alkohol}}{2\,C^2H^5.OH} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2\,CO^2}$$

Etwa 6 Proc. des der alkoholischen Gährung unterworfenen Zuckers werden hierbei zur Bildung homologer Alkohole, des sogenannten Fuselöles, sowie zur Erzeugung von Glycerin, Bernsteinsäure, Cellulose, Fett, Eiweissstoffen etc. verbraucht.

Kleine Mengen von Aethylalkohol bilden sich auch innerhalb des zuckerhaltigen Zellgewebes lebender Pflanzen, wenn dieselben in eine sauerstofffreie Atmosphäre gebracht werden.

Von theoretischem Interesse ist die auch praktisch, allerdings mit nur negativem Erfolge, versuchte Gewinnungsweise des Aethylalkohols aus dem Aethylen des Steinkohlengases. Wird letzteres mit mässig erwärmter concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so wird es in reichlicher Menge unter Bildung von Aethylschwefelsäure absorbirt:

$$\underset{\text{Aethylen}}{C^2H^4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5HSO^4}$$

Kocht man alsdann die auf diese Weise gebildete Aethylschwefelsäure mit Wasser, so wird dieselbe in Alkohol und Schwefelsäure gespalten:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5HSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4}$$



Darstellung.

Die Gewinnung des Aethylalkohols geschieht nur fabrikmässig in den Spiritusbrennereien oder Spiritusfabriken, und zwar ist der daselbst dargestellte Alkohol stets das Product der alkoholischen oder geistigen Gährung zuckerartiger Stoffe.

Die Materialien, welche zur Spiritusfabrikation Verwendung finden, enthalten entweder bereits fertig gebildeten Alkohol (Wein, Bier etc.), oder es ist in denselben ein gährungsfähiger Zucker vorhanden (Traubenzucker, Invertzucker), oder eine Zuckerart, die selbst zwar nicht gährungsfähig, aber leicht in einen gährungsfähigen Zucker zu verwandeln ist (Rohrzucker, Milchzucker), oder endlich eine Substanz, aus welcher durch geeignete Behandlung ein gährungsfähiger Zucker gebildet wird (Stärke). Je nach den Rohmaterialien, welche zur Spiritusfabrikation dienen, ist der Verlauf derselben ein verschiedener.

a. Gewinnung des Alkohols aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten. Die alkoholhaltigen Flüssigkeiten, welche zur Gewinnung von Alkohol Verwendung finden, sind besonders der Wein, das Bier und die Obstweine, also Flüssigkeiten, die bereits eine alkoholische oder geistige Gährung durchgemacht haben und in Folge dessen fertig gebildeten Alkohol enthalten. Die Abscheidung des Alkoholes aus derartigen Flüssigkeiten geschieht durch directe Destillation. Die hierzu verwendeten Apparate, welche auf dem Principe der fractionirten Destillation (vgl. I. anorg. Thl. S. 24) beruhen, gleichen im Wesentlichen denen, die zur Gewinnung des Spiritus aus der Melasse- oder Kartoffelmaische (s. unten) benutzt werden.

Die Gewinnung von Alkohol aus Wein ist besonders in Frankreich, Spanien und Portugal gebräuchlich. Je nach der Concentration bezeichnet man derartigen Weinspiritus als Franzbranntwein: *Spiritus vini gallici*, oder als Cognac. Ersterer enthält etwa 85 Proc. Alkohol, letzterer nur 60 bis 65 Proc.

Die Qualität des aus Wein destillirten Alkoholes hängt ab von der Art und dem Alter des verwendeten Weines und der grösseren oder geringeren Sorgfalt bei der Destillation desselben. Im frisch destillirten Zustande ist der Franzbranntwein und der Cognac farblos, erst durch die Aufbewahrung in eichenen Fässern nehmen dieselben eine gelbliche Farbe an, indem eine kleine Menge von Farb- und Extractivstoffen aus den Fässern in Lösung geht.

Der aus Wein gewonnene Alkohol — Franzbranntwein und Cognac — zeichnet sich durch einen eigenthümlichen, milden, gewürzhaften Geruch und Geschmack aus, welche durch das Aroma und Bouquet des angewendeten Rohmateriales [Spuren von Weinfuselöl*) und von Oenanthäther (s. unter Wein)] erzeugt werden.

Der gewöhnliche Franzbranntwein und der gewöhnliche Cognac werden häufig aus gewöhnlichem Alkohol durch Vermischen mit Wasser und einer kleinen Menge künstlichen Oenanthäthers künstlich bereitet.

Als Trester- oder Drusenbranntwein bezeichnet man einen Alkohol von 50 bis 60 Proc., welcher durch Destillation der in Gährung versetzten Weintrester gewonnen wird.

b. Gewinnung des Alkohols aus zuckerhaltigen Materialien. Von den zuckerhaltigen Materialien sind es besonders die Rückstände der

*) Das Weinfuselöl enthält besonders Propyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl- und Octylalkohole, ferner die Amyläther der Caprinsäure und Caprylsäure.



Rübenzuckerfabrikation, die sogenannten Rübenmelassesyrupe, welche zur Alkoholdarstellung ausgedehnte Verwendung finden. Verhältnissmässig nur geringe Mengen von Alkohol werden dagegen aus dem zuckerhaltigen Safte der Mohrrüben, der Zuckerhirse (*Sorghum saccharatum*), des Stein- und Kernobstes (Kirschen, Pflaumen, Feigen), der Melonen und Kürbisse, sowie aus Honig und Milch gewonnen.

Von den Zuckerarten, welche zur Alkoholdarstellung Verwendung finden, sind nur der Traubenzucker und der Fruchtzucker direct gährungsfähig, d. h. sie zerfallen unmittelbar durch die Lebensthätigkeit der Hefe im Wesentlichen je in zwei Molecüle Alkohol und zwei Molecüle Kohlensäureanhydrid:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Aethylalkohol}}{2\,C^2H^5.OH} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2\,CO^2}$$

Rohrzucker und Milchzucker werden durch die Hefe, unter Aufnahme je eines Molecüles Wasser, erst in gährungsfähige Zucker verwandelt, die ihrerseits dann weiter in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zerfallen.

Seit dem Aufblühen der Rübenzuckerfabrikation hat die Darstellung von Alkohol aus den unkrystallisirbaren syrupartigen Rückständen — der Melasse —, welche noch 40 bis 50 Proc. gährungsfähigen Zucker enthalten, einen besonderen Aufschwung genommen. Das Verfahren der Verarbeitung der Melasse zu Alkohol ist ein verhältnissmässig einfaches. Zu diesem Zwecke neutralisirt man die in Folge des Scheidungsprocesses der Rohzuckerfabrikation alkalisch reagirende Melasse mit verdünnter Schwefelsäure, versetzt sie mit Hefe, lässt sie bei einer Temperatur von 20 bis 25° C. gähren und unterwirft die vergohrene Masse alsdann der fractionirten Destillation.

Die Rückstände der Spiritusfabrikation aus Rübenmelasse dienen zur Darstellung von Chlormethyl (siehe S. 100), Methylalkohol und von Pottasche (siehe I. anorg. Thl. S. 452).

Der aus der Rübenmelasse gewonnene Alkohol besitzt einen unangenehmen Geruch und Geschmack und repräsentirt in Folge dessen einen geringeren Werth als der Kartoffelspiritus.

c. Gewinnung des Alkoholes aus stärkehaltigen Materialien. Die überwiegend grössten Mengen von Alkohol werden aus stärkehaltigen Materialien erzeugt, indem man letztere zunächst in gährungsfähige Stoffe überführt und diese dann der Einwirkung der Hefe überlässt. Als Material zur Alkoholgewinnung dient besonders das Stärkemehl der Cerealienfrüchte (Roggen, Gerste, Weizen, Mais) und vor allem das der Kartoffeln.

Die Alkoholdarstellung aus Getreide ist bei Weitem älter, als die aus den Kartoffeln, indem letztere erst in diesem Jahrhundert zur Entwickelung gekommen ist. Trotzdem hat die Alkoholdarstellung aus Kartoffeln gegenwärtig die aus Getreide bei Weitem überflügelt.

1. Aus Kartoffeln. Die Alkoholdarstellung aus Kartoffeln, sowie aus stärkehaltigen Materialien überhaupt, zerfällt in drei Hauptoperationen: α. die Ueberführung des Stärkemehls in gährungsfähige zuckerartige Substanzen — Maischprocess —, β. die Umwandlung dieser zuckerartigen Substanzen in Alkohol durch Gährung und γ. die Abscheidung des Alkohols durch Destillation.

Um Stärke in gährungsfähigen Zucker überzuführen, benutzt man bei der Alkoholdarstellung — dem Brennereiprocesse — das Ferment der gekeimten Gerste, die Diastase. Dieses Ferment findet sich nicht nur in der gekeimten und wieder getrockneten Gerste — dem Gerstenmalze —, sondern ist auch in derselben, wenn auch in geringerer Menge, schon vor dem Keimungsprocesse vorhanden. Fügt man zu den gekochten, zerkleinerten und mit einer entsprechenden Menge Wasser angerührten Kartoffeln 5 Proc. Malz,



und überlässt die Masse sich selbst bei einer Temperatur von 60° C., so wird dieselbe allmälig dünnflüssig, indem die Stärke durch die fermentartige Wirkung der Diastase vollständig in Maltose und in Dextrin verwandelt wird:

$$x\,C^6H^{10}O^5 + x^1H^2O = y\,C^{12}H^{22}O^{11} + z\,C^6H^{10}O^5$$

Stärke Wasser Maltose Dextrin

Ist der Verzuckerungsprocess durch die Diastase beendet*), so versetzt man die zuckerhaltige Flüssigkeit — Maische — in Bottichen, bei einer Temperatur von 15 bis 20° C., mit Hefe und überlässt das Gemisch der alkoholischen Gährung.

Bei der Gährung der Maische zerfällt zunächst durch die fermentartige Wirkung der Hefe nur die Maltose, welche vollständig vergährungsfähig ist, im Wesentlichen in Alkohol und Kohlensäureanhydrid:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 4\,C^2H^5.OH + 4\,CO^2$$

Maltose Wasser Aethylalkohol Kohlensäureanhydrid

Das neben der Maltose vorhandene Dextrin wird zunächst durch die Hefe nicht verändert, erleidet jedoch während der Gährung durch die Nachwirkung der Diastase zum Theil eine Umwandlung in Maltose, die ihrerseits dann ebenfalls durch die Hefe in Kohlensäureanhydrid und Alkohol gespalten wird.

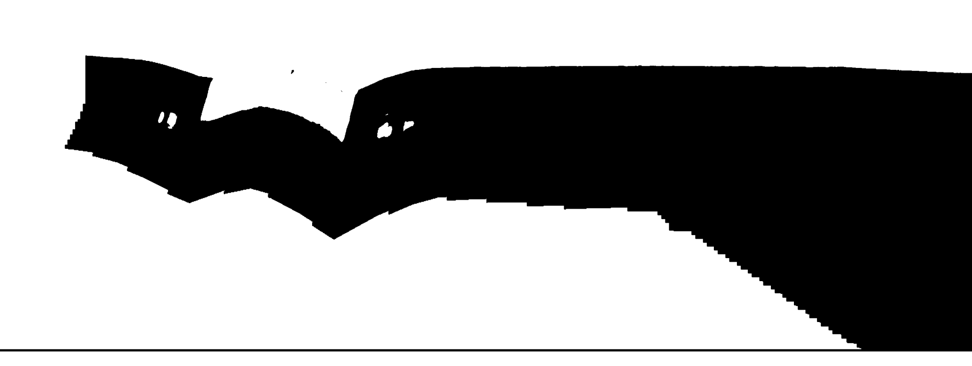
In praxi werden etwa 75 Proc. von dem angewendeten Stärkemehl vergohren.

Nach Beendigung der Gährung wird der gebildete Alkohol durch Destillation aus der vergohrenen Masse abgeschieden. Die hierzu verwendeten Apparate, welche sämmtlich auf dem Principe der fractionirten Destillation beruhen — Pistorius'scher Apparat, continuirlicher Colonnenapparat —, besitzen gegenwärtig einen solchen Grad der Vollkommenheit, dass aus denselben direct ein Alkohol hervorgeht, welcher nur noch wenige Procente Wasser und nur noch geringe Mengen des in dem Rohspiritus vorhandenen Fuselöles enthält. Die letzten Antheile des Fuselöles werden durch Behandlung des zu entfuselnden oder zu dephlegmatisirenden Alkohols mit frisch geglühter Holzkohle und nochmalige Rectification in den gleichen Apparaten vollständig entfernt.

Bei der Reinigung und Rectification des Rohspiritus, wie er aus den kleineren Brennereien hervorgeht, resultiren zwei Producte, welche die in demselben vorhandenen Verunreinigungen enthalten, nämlich der im Anfange der Rectification übergehende Vorlauf, welcher im Wesentlichen aus Acetaldehyd: C^2H^4O, und kleinen Mengen von Acetal: $C^6H^{14}O^2$, und Crotonaldehyd: C^4H^6O, besteht, und der Nachlauf oder das Fuselöl oder das Phlegma, welches nach dem Abdestilliren des Aethylalkohols übergeht. Das Fuselöl enthält die kohlenstoffreicheren Alkohole, die bei der alkoholischen Gährung neben Aethylalkohol in geringer Menge gebildet werden, nämlich Normal-Propylalkohol: $C^3H^7.OH$, Normal-Isobutylalkohol: $C^4H^9.OH$, tertiären Butylalkohol: $C^4H^9.OH$, und besonders Amylalkohole verschiedener Constitution.

Der in dem sogenannten Vorlauf enthaltene Acetaldehyd ist in dem Rohspiritus nicht enthalten, sondern verdankt seinen Ursprung der Reinigung desselben mit Kohle.

*) Die Ueberführung der Stärke in gährungsfähigen Zucker kann ausser durch Diastase auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt werden, indessen hat diese Art der Maischebereitung nur wenig Anwendung gefunden. Die durch verdünnte Schwefelsäure gebildete Zuckerart ist keine Maltose, sondern Traubenzucker.



2. Aus Getreide. Die Verarbeitung der Cerealienfrüchte, des Roggens, der Gerste, des Weizens, des Mais etc. geschieht bis auf kleine, durch die Beschaffenheit des Materiales bedingte Abweichungen, im Wesentlichen in gleicher Weise, wie die der Kartoffeln. Um das in den Getreidekörnern enthaltene Stärkemehl freizulegen, ist es erforderlich, dieselben durch Schroten zu zerkleinern, den Mais sogar fein zu zermahlen. Die Umwandlung des Stärkemehls in Zucker geschieht auch hier durch Diastase, indem man 6 Thle. zerkleinertes Getreide mit 1 Thl. Gerstenmalz und der genügenden Wassermenge einer Temperatur von 60° C. aussetzt. Die Ueberführung der auf diese Weise gebildeten Maltose (vgl. oben) in Alkohol, und die Abscheidung des letzteren geschieht in gleicher Weise wie bei der Verarbeitung der Kartoffeln.

Darstellung von wasserfreiem Alkohol.

(*Alcohol absolutus.*)

Der aus den sogenannten Spritfabriken hervorgehende Alkohol enthält gewöhnlich noch 5 bis 10 Proc. Wasser. Um den Alkohol hiervon zu befreien, behandelt man ihn mit Substanzen, welche energisch Wasser anziehen — geglühte Pottasche, Aetzkalk —, ohne sich mit dem Alkohol zu verbinden oder ihn zu zersetzen. Die Anwendung des Chlorcalciums als Entwässerungsmittel ist nicht zu empfehlen, da dieses mit dem Alkohol eine chemische Verbindung eingeht.

Zur Darstellung von absolutem Alkohol im pharmaceutischen Laboratorium übergiesst man in dem zinnernen Einsatze einer Destillirblase 1 Thl. guten Aetzkalks, in haselnussgrossen Stücken, mit 3 Thln. rectificirten, fuselfreien Alkohols von 95 bis 96 Proc. und lässt das Gemisch 24 Stunden gut bedeckt unter zeitweiligem Umrühren stehen. Die Entwässerung des Alkohols findet schneller und vollständiger statt, wenn man denselben mit dem Aetzkalk erhitzt. Zu diesem Zwecke senkt man den mit Aetzkalk und Alkohol beschickten Einsatz in die zur Hälfte mit Wasser gefüllte Destillirblase ein, verbindet ihn durch den Helm der Destillirblase dicht schliessend mit der Kühlvorrichtung und erwärmt das den Einsatz umgebende Wasser einige Stunden auf 60 bis 70° C. Die kleine Menge Alkohol, welche während dieses Erwärmens zuweilen schon übergeht, ist meist noch wasserhaltig und daher nur als gewöhnlicher Weingeist zu verwenden.

Nach 12 stündigem Stehen ist schliesslich der Alkohol aus dem Wasserbade von dem Kalke abzudestilliren und die Destillation so lange fortzusetzen, als noch Alkohol übergeht.

Da die ersten Antheile des übergehenden Alkohols bisweilen noch eine sehr kleine Menge Wasser enthalten (0,5 bis 1 Proc.), so prüfe man das Destillat zeitweilig mittelst des Alkoholometers (s. unten) auf seine Stärke und wechsle die Vorlage, sobald ein Alkohol von 100 Proc. übergeht.

Da der zur Entwässerung benutzte Aetzkalk nicht unbeträchtliche Mengen von Alkohol mechanisch zurückhält, so füge man nach Beendigung der Destillation etwas Wasser zu dem Kalke und destillire von Neuem. Es resultirt alsdann noch eine nicht unbeträchtliche Menge eines wasserhaltigen, zu anderen Zwecken zu verwendenden Alkohols.

Sollte bei der Destillation des absoluten Alkohols eine Spur von Kalk mechanisch mit übergerissen werden, so ist das Destillat einer nochmaligen Rectification aus dem Wasserbade zu unterwerfen.



Der Alkohol, welcher im Handel unter dem Namen „*Alcohol absolutus* oder *Spiritus vini alcoholisatus*“ vorkommt, enthält gewöhnlich noch 1 bis 2 Proc. Wasser.

Um den Alkohol für wissenschaftliche Zwecke vollständig von jeder Spur Wassers zu befreien, löst man einige dünne Scheiben metallischen Natriums in dem durch Aetzkalk möglichst entwässerten Producte auf, und destillirt alsdann von Neuem.

Um sehr geringe Mengen von Wasser in dem Alkohol nachzuweisen, bedient man sich des wasserfreien, vollkommen weissen, schwefelsauren Kupfers, welches dasselbe bindet und sich in Folge dessen mehr oder minder bläulich färbt.

Eigenschaften. Der vollkommen wasserfreie, reine Aethylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, fast geruchlose Flüssigkeit von brennendem Geschmacke. In etwas wasserhaltigem Zustande besitzt derselbe einen angenehmen geistigen Geruch. Im reinen, wasserfreien Zustande genossen, wirkt der Aethylalkohol giftig, mit Wasser verdünnt und in mässiger Menge genossen, dagegen anregend auf den Organismus ein.

Das specifische Gewicht des Aethylalkohols beträgt 0,80625 bei 0° (Wasser von + 4° C. = 1); 0,7951 bei 15° C. (Wasser von 15° C. = 1); 0,78945 bei 20° C. (Wasser von + 4° C. = 1). Das specifische Gewicht in Dampfform wurde bei 100° C. zu 1,599 (Luft = 1) ermittelt. Unter normalem Luftdrucke siedet der reine Aethylalkohol bei 78,4° C. Bei — 100° wird er noch nicht fest, sondern nur dickflüssiger.

Die Spannung der Dämpfe des Aethylalkohols beträgt:

bei 0°	12,8 mm	bei 30°	78,5 mm
„ 10°	24,3 „	„ 50°	219,9 „
„ 15°	32,0 „	„ 80°	812,7 „
„ 20°	44,5 „	„ 100°	1694,9 „

Der Aethylalkohol ist leicht entzündlich; angezündet verbrennt er mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Wasser.

Zu Wasser besitzt der absolute Aethylalkohol eine sehr bedeutende Affinität; er zieht aus der Luft daher Wasser begierig an und besitzt sogar die Fähigkeit, einigen Salzen — Soda, Glaubersalz — einen Theil ihres Krystallwassers zu entziehen. In Folge seiner wasserentziehenden Eigenschaften wirkt der Aethylalkohol fäulnisswidrig, indem er leicht zersetzliche Stoffe entwässert. Mit Wasser mischt sich der Aethylalkohol in jedem Mengenverhältnisse; dabei findet Entwickelung von Wärme und Contraction, d. h. Verminderung des Volumens, statt. Das Maximum der Contraction tritt ein, wenn bei 15° C. 53,94 Vol.-Thle. Alkohol mit 49,83 Vol.-Thln. Wasser gemischt werden. Statt 103,77 Vol.-Thln.:

$$\begin{array}{r} 53,94 \\ 49,83 \\ \hline 103,77 \end{array}$$

entstehen hierbei nur 100,0 Vol.-Thle. Der Aethylalkohol scheint sich



hierbei mit Wasser zu einer chemischen Verbindung zu vereinigen, wenigstens entsprechen obige Mengenverhältnisse genau der Formel:

$$C^2H^5.OH + 3H^2O.$$

Die Siedepunkte der Gemische aus Alkohol und Wasser liegen zwischen 78,4 und 100° C. Sie wechseln je nach den Mengenverhältnissen, in welchen beide Flüssigkeiten mit einander gemischt sind. Trotz der Verschiedenheiten der beiden Siedepunkte gelingt es durch directe Destillation nicht, aus wasserhaltigem Alkohol ein wasserfreies Präparat abzuscheiden. Das Destillat enthält stets kleinere oder grössere Mengen von Wasser, selbst wenn der Siedepunkt des Alkohols bei der Destillation möglichst innegehalten wird.

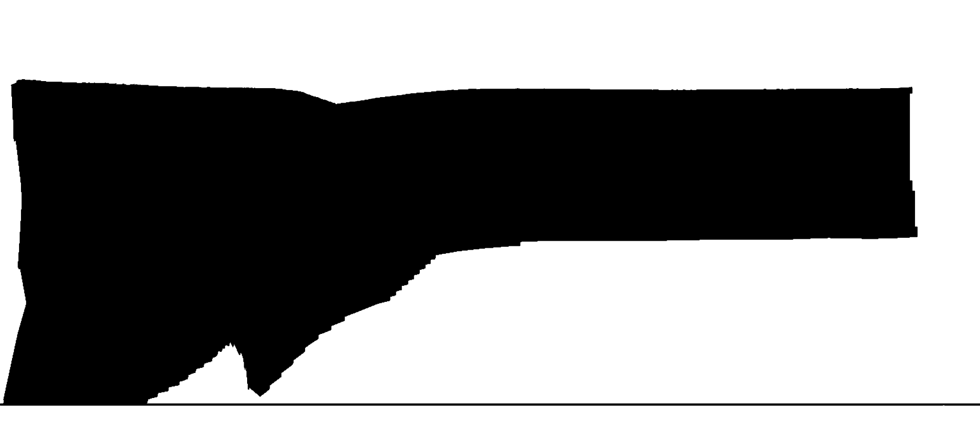
Der Alkohol mischt sich nicht allein mit Wasser in jedem Mengenverhältnisse, sondern auch mit Aether, Chloroform, Glycerin und zahlreichen ätherischen Oelen. Auch für viele feste Stoffe, besonders solche, welche von Wasser wenig oder gar nicht aufgenommen werden, ist der Alkohol ein vortreffliches Lösungsmittel. So lösen sich z. B. leicht in Alkohol die Campherarten, die Harze, die Alkaloide, viele Farbstoffe und zahlreiche andere organische Verbindungen. Fette und fette Oele werden, mit Ausnahme des Ricinusöles, dagegen nur wenig von Alkohol aufgenommen. Einige anorganische Verbindungen lösen sich sowohl in Wasser, als auch in Alkohol leicht auf, wie z. B. Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlormagnesium und einige salpetersaure Salze. Andere anorganische Salze sind dagegen in Wasser leicht, in Alkohol aber wenig oder gar nicht löslich, wie z. B. die Carbonate, Sulfate und Chloride der Alkalimetalle, und wieder andere werden von Wasser wenig oder fast gar nicht, von Alkohol aber leicht und in grosser Menge gelöst, z. B. Jod und Brom. Schwefel und Phosphor werden von Alkohol nur in geringer Menge aufgenommen.

Aehnlich wie der Methylalkohol vereinigt sich auch der Aethylalkohol nach Art des Krystallwassers mit einigen wasserfreien, anorganischen Salzen zu krystallinischen Verbindungen — Alkoholaten — z. B. mit Aetzbaryt, Chlorcalcium, salpetersaurem Magnesium, Zinnchlorür etc.

Manche Gase werden vom Alkohol in grösserer Menge absorbirt, als vom Wasser; 100 Vol. Alkohol lösen z. B. bei 15° C.: 6,7 Vol. Wasserstoff, 28 Vol. Sauerstoff, 12 Vol. Stickstoff, 326 Vol. Stickoxydul, 27 Vol. Stickoxyd, 14413 Vol. Schwefligsäureanhydrid, 954 Vol. Schwefelwasserstoff, 320 Vol. Kohlensäureanhydrid, 20 Vol. Kohlenoxyd etc.

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit dem Aethylalkohol unter Erwärmung und Bildung von Aethylschwefelsäure: $C^2H^5HSO^4$. Erwärmt man das Gemisch, so wird je nach den Mengenverhältnissen, welche von Aethylalkohol und Schwefelsäure angewendet werden, Aethyläther: $C^2H^5.O.C^2H^5$, oder Aethylen: C^2H^4, gebildet.

Sättigt man den absoluten Aethylalkohol in der Kälte mit Schwefelsäureanhydrid, so entsteht die zweibasische Aethionsäure:



$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Schwefelsäureanhydrid}}{2SO^3} = \underset{\text{Aethionsäure}}{\begin{matrix}CH^2.SO^3H\\|\\CH^2.O.SO^3H\end{matrix}}$$

welche bei dem Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in Schwefelsäure und in die der Aethylschwefelsäure isomere, einbasische **Isäthionsäure** zerfällt:

$$\underset{\text{Aethionsäure}}{\begin{matrix}CH^2.SO^3H\\|\\CH^2.O.SO^3H\end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Isäthionsäure}}{\begin{matrix}CH^2.SO^3H\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4}$$

Salpetersäure führt den Aethylalkohol in eine grosse Anzahl von Producten über, deren Natur verschieden ist, je nach der Concentration der Säure, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung (s. unter *Spiritus aetheris nitrosi*).

Rauchende Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure verwandeln den Aethylalkohol in **Chlor-, Brom-, Jodäthyl**: C^2H^5Cl, C^2H^5Br, C^2H^5J (s. dort).

Chlor wird von absolutem Alkohol in sehr grosser Menge absorbirt, indem zunächst neben Chloräthyl **Acetaldehyd**: $C^2H^3.COH$, gebildet wird, und aus letzterem alsdann **Chloral**: $CCl^3.COH$ (s. dort). Brom wirkt auf Aethylalkohol ähnlich wie das Chlor ein, unter Bildung von **Bromal**: $CBr^3.COH$. Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung. Auf verdünnten Alkohol wirkt Chlorkalk unter Bildung von **Chloroform** (s. S. 103) ein, auf absoluten Alkohol unter Entwickelung von Dämpfen unterchloriger Säure und Bildung eines gelben, explosiven, vielleicht aus unterchlorigsaurem Aethyläther: $ClOC^2H^5$, bestehenden Oeles.

Beim Einleiten von Chlor in alkoholische Aetzkalilösung wird ebenfalls **Chloroform** gebildet. Brom und Jod erzeugen unter den gleichen Bedingungen **Bromoform** und **Jodoform**.

Bringt man den Aethylalkohol mit einer Lösung von Quecksilber oder von Silber in Salpetersäure zusammen, so bildet sich beim mässigen Erwärmen unter lebhafter Einwirkung **Knallquecksilber**: $C^2HgN^2O^2$, bezüglich **Knallsilber**: $C^2Ag^2N^2O^2$.

Durch oxydirende Agentien wird der Aethylalkohol in **Acetaldehyd**: $CH^3—COH$, und in **Essigsäure**: $CH^3—CO.OH$, übergeführt. Der atmosphärische Sauerstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Aethylalkohol ein, wohl aber bei Gegenwart gewisser Pilze und anderer Sauerstoff verdichtender Substanzen (s. unter Essig).

Kalium- und Natriumhydroxyd lösen sich in Aethylalkohol in reichlicher Menge auf, ohne zunächst auf denselben einzuwirken. Bei der Aufbewahrung bräunen sich jedoch diese Lösungen, indem essigsaures Alkali und braunes Aldehydharz gebildet wird (vgl. *Tinctura kalina* I. anorg. Thl. S. 405).



Ammoniak löst sich in Aethylalkohol in reichlicher Menge auf, ohne ass letzterer bei gewöhnlicher Temperatur dadurch eine Veränderung rleidet (vgl. *Liquor Ammonii caustici Dzondii* I. anorg. Thl. S. 415).

Kalium und Natrium lösen sich in dem Aethylalkohol auf, unter ebhafter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Kalium- und ǐatriumäthylat: $C^2H^5.OK$ und $C^2H^5.ONa$.

Durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt der Alkohol in Kohle, Wasserstoff, Wasser, Kohlenoxyd, Methan, Aethylen, Benzol, Naphtalin, Phenol etc.

Anwendung. Im vollkommen wasserfreien Zustande wird der Aethylalkohol nur in sehr beschränktem Maasse benutzt, und zwar lediglich zu wissenschaftlichen Zwecken. Im mehr oder minder wasserhaltigen Zustande findet derselbe dagegen eine ungemein ausgedehnte und vielseitige Verwendung, im gewöhnlichen Leben sowohl, als auch in den Künsten und Gewerben. In bei Weitem grösster Menge dient der Alkohol als Genussmittel und zwar in Gestalt von Branntwein, Liqueuren, Arrac, Cognac, Rum, Wein, Bier etc.

Der Alkohol findet ferner Verwendung wegen seiner leichten Entzündlichkeit als Brennmaterial; wegen seiner antiseptischen Eigenschaften als Conservirungsmittel anatomischer Präparate; wegen seines Lösungsvermögens zur Gewinnung und Reindarstellung der Alkaloide und vieler anderer organischer Präparate, zur Herstellung von Tincturen, Essenzen und Parfümerien, zur Bereitung von Lacken, Firnissen etc.

Grosse Mengen von Alkohol dienen ferner zur Darstellung vieler chemischer Präparate, wie des Essigs, des Aethers, des Chloroforms, des Chlorals etc.

Aufbewahrung. In Anbetracht der Flüchtigkeit und starken Ausdehnung in der Wärme, bewahre man den Alkohol an einem kühlen Orte in wohl verschlossenen, nicht bis zum Stopfen angefüllten Gefässen auf.

Beim Hantiren mit grösseren Alkoholmengen vermeide man wegen der leichten Entzündlichkeit sorgfältig die Annäherung des Kerzenlichtes und anderer brennender Körper.

Nachweis des Aethylalkohols.

Um Aethylalkohol in einer Flüssigkeit nachzuweisen, unterwirft man dieselbe der Destillation, und zwar entweder im Wasserbade oder bei Anwesenheit nur sehr geringer Mengen Alkohols auf freiem Feuer. In beiden Fällen befindet sich der Alkohol vermöge seiner Flüchtigkeit in den ersten Antheilen des Destillates. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit flüchtige Säuren, so neutralisire man dieselben vor der Destillation mittelst kohlensauren Kaliums, sind dagegen Ammoniak oder flüchtige Basen in dem Untersuchungsobjecte vorhanden, so sättige man diese zuvor mit verdünnter Phosphorsäure. Ist die Menge des in dem Untersuchungsobjecte vorhandenen Alkohols keine allzu geringe, so wird sich die Anwesenheit desselben in dem Destillate schon durch



den Geruch, den Geschmack und die Brennbarkeit bemerkbar machen. Genügt diese Prüfung nicht oder enthält das Destillat zu wenig Alkohol, um dieselbe anzustellen, so benutze man zum Nachweise des Alkohols in Ermangelung anderer Charakteristica folgende Reactionen:

1. Zu einer kleinen Menge des zu prüfenden Destillates füge man verdünnte Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction, erwärme das Gemisch auf 50 bis 60° C., füge alsdann unter Umschütteln soviel von einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkalium zu, bis die Flüssigkeit eine bleibende Gelbfärbung angenommen hat und stelle sie alsdann 12 Stunden bei Seite. War Alkohol in dem Destillate vorhanden, so finden sich am Boden der Flüssigkeit kleine gelbe Flitter von gebildetem Jodoform, deren krystallinische Beschaffenheit bei der Betrachtung mit der Loupe oder mit dem Mikroskope (sechsseitige, sternförmig gruppirte Täfelchen) noch deutlicher hervortritt.

Obschon es vermöge dieser Reaction gelingt, noch Alkohol in einer Verdünnung von 1 : 1000 mit Sicherheit nachzuweisen, so ist doch nicht ausser Acht zu lassen, dass auch andere flüchtige Verbindungen, wie z. B. Aldehyd, Aether, Essigäther, Aceton etc. unter den gleichen Bedingungen ebenfalls Jodoformbildung bewirken.

2. Eine weitere kleine Probe des zu prüfenden Destillates säure man mit verdünnter Schwefelsäure an, füge soviel einer sehr verdünnten Lösung von dichromsaurem Kalium zu, dass die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt erscheint und erwärme das Gemisch einige Zeit gelinde. Bei Gegenwart von Weingeist färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd allmälig grün. Auch diese Reaction wird von einigen anderen, leicht oxydirbaren, flüchtigen Körpern hervorgerufen.

3. Zur weiteren Charakterisirung kann man auch den Alkohol, welcher in dem zu prüfenden Destillate vorhanden ist, in Aldehyd und in Essigsäure überführen. Zu diesem Zwecke giesse man eine kleine Menge des Destillates in ein Porzellanschälchen, placire über letzterem ein anderes Schälchen mit etwas Platinmohr, bedecke beide mit einer Glasglocke und stelle diese Vorrichtung einige Zeit an einen mässig warmen Ort. Bei Gegenwart von Alkohol wird in Folge der Oxydation seines Dampfes allmälig ein Geruch nach Aldehyd und nach Essigsäure bemerkbar werden. Gleichzeitig wird der Inhalt des Schälchens oder die Innenseite der Glasglocke saure Reaction zeigen.

Bestimmung des Alkoholgehaltes.
(Alkoholometrie.)

In Folge der Volumcontraction, welche beim Vermischen von Alkohol und Wasser, je nach den Mengenverhältnissen, bald in grösserem bald in kleinerem Maasse eintritt, geht die Aenderung des specif. Gewichtes eines wasserhaltigen Alkohols nicht genau proportional vor mit der Aenderung des Procentgehaltes, obschon mit steigendem Wassergehalte auch eine Erhöhung des specif. Gewichtes stattfindet und umgekehrt. Das Gesetz, welches der Volumcontraction eines Wasser- und Alkoholgemisches zu Grunde liegt, ist nicht bekannt und lässt sich daher aus dem specif. Gewichte desselben nicht unmittelbar der Procentgehalt an Alkohol berechnen. Da es jedoch praktisch und theoretisch von grosser Wichtigkeit ist, aus dem specif. Gewichte eines wässerigen



Alkohols direct mit Genauigkeit den Gehalt desselben an reinem Alkohol zu ermitteln, so sind durch sorgfältige Einzelversuche die specif. Gewichte künstlich dargestellter Gemische von Wasser und reinem Aethylalkohol in sehr grosser Anzahl ermittelt worden. Die nach diesen Ermittelungen entworfenen Tabellen gestatten nun ohne Weiteres die Bestimmung des Alkoholgehaltes jeder beliebigen wässerigen Weingeistlösung. Zu letzterem Zwecke ist es nur nöthig, das specif. Gewicht des zu prüfenden wässerigen Alkohols mittelst eines Aräometers oder der Mohr'schen Wage zu bestimmen, um dann aus der Tabelle den Gehalt an reinem Aethylalkohol in Gewichts- und in Volumprocenten abzulesen.

Derartige Alkoholbestimmungen haben jedoch nur dann einen Anspruch auf Genauigkeit, wenn die betreffende Flüssigkeit nur Alkohol und Wasser enthält. Ueber die Bestimmung des Alkoholgehaltes bei Gegenwart von nicht flüchtigen Substanzen siehe unten.

Nachstehende Tabelle (*Pharmacop. germ.*) mag das Verhältniss zwischen dem specif. Gewichte, den Volumprocenten und den Gewichtsprocenten in Gemischen aus Alkohol und Wasser illustriren:

Specif. Gewicht bei 15° C.	100 Volume enthalten		100 Gew.-Thle. enthalten Alkohol	Specif. Gewicht bei 15° C.	100 Volume enthalten		100 Gew.-Thle. enthalten Alkohol
	Alkohol	Wasser			Alkohol	Wasser	
1,0000	0	100	0	0,9761	20	81,71	16,29
0,9985	1	99,05	0,80	0,9751	21	80,81	17,12
0,9970	2	98,11	1,60	0,9741	22	79,92	17,96
0,9956	3	97,17	2,40	0,9731	23	79,09	18,79
0,9942	4	96,24	3,20	0,9721	24	78,13	19,63
0,9928	5	95,30	4,00	0,9711	25	77,23	20,47
0,9915	6	94,38	4,81	0,9700	26	76,33	21,31
0,9902	7	93,45	5,62	0,9690	27	75,43	22,16
0,9890	8	92,54	6,43	0,9679	28	74,53	23,00
0,9878	9	91,62	7,24	0,9668	29	73,62	23,85
0,9867	10	90,72	8,06	0,9657	30	72,72	24,70
0,9855	11	89,80	8,87	0,9645	31	71,80	25,56
0,9844	12	88,90	9,69	0,9633	32	70,89	26,41
0,9833	13	88,00	10,51	0,9620	33	69,96	27,27
0,9822	14	87,09	11,33	0,9607	34	69,04	28,14
0,9812	15	86,19	12,15	0,9595	35	68,12	29,01
0,9801	16	85,29	12,98	0,9582	36	67,20	29,88
0,9791	17	84,39	13,80	0,9568	37	66,26	30,75
0,9781	18	83,50	14,63	0,9553	38	65,32	31,63
0,9771	19	82,60	15,46	0,9538	39	64,37	32,52



Specif. Gewicht bei 15° C.	100 Volume enthalten		100 Gew.-Thle. enthalten Alkohol	Specif. Gewicht bei 15° C.	100 Volume enthalten		100 Gew.-Thle. enthalten Alkohol
	Alkohol	Wasser			Alkohol	Wasser	
0,9522	40	63,42	33,40	0,8880	71	32,35	63,58
0,9506	41	62,46	34,30	0,8855	72	31,30	64,64
0,9490	42	61,50	35,18	0,8830	73	30,26	65,72
0,9473	43	60,58	36,09	0,8804	74	29,20	66,82
0,9456	44	59,54	37,00	0,8778	75	28,15	67,93
0,9439	45	58,61	37,90	0,8752	76	27,09	69,04
0,9421	46	57,64	38,82	0,8725	77	26,03	70,16
0,9403	47	56,66	39,74	0,8698	78	24,96	71,30
0,9385	48	55,68	40,66	0,8671	79	23,90	72,43
0,9366	49	54,70	41,59	0,8644	80	22,83	73,59
0,9348	50	53,72	42,53	0,8616	81	21,76	74,75
0,9328	51	52,73	43,47	0,8588	82	20,68	75,91
0,9308	52	51,74	44,41	0,8559	83	19,61	77,09
0,9288	53	50,74	45,37	0,8530	84	18,52	78,29
0,9267	54	49,74	46,33	0,8500	85	17,42	79,51
0,9247	55	48,74	47,29	0,8470	86	16,32	80,72
0,9226	56	47,73	48,26	0,8440	87	15,23	81,96
0,9205	57	46,73	49,24	0,8409	88	14,12	83,22
0,9183	58	45,72	50,21	0,8377	89	13,01	84,47
0,9161	59	44,70	51,20	0,8344	90	11,88	85,74
0,9139	60	43,68	52,20	0,8311	91	10,76	87,04
0,9117	61	42,67	53,19	0,8277	92	9,62	88,37
0,9095	62	41,65	54,20	0,8242	93	8,48	89,72
0,9072	63	40,63	55,21	0,8206	94	7,32	91,08
0,9049	64	39,60	56,23	0,8169	95	6,16	92,45
0,9026	65	38,58	57,25	0,8130	96	4,97	93,89
0,9002	66	37,54	58,29	0,8089	97	3,77	95,35
0,8978	67	36,51	59,33	0,8046	98	2,54	96,83
0,8954	68	35,47	60,38	0,8000	99	1,28	98,38
0,8930	69	34,44	61,43	0,7951	100	0,00	100,00
0,8905	70	33,39	62,50				

Da die Angaben vorstehender Tabelle sich nur auf eine Temperatur von 15° C. beziehen, so muss, wenn die Bestimmung des specif. Gewichtes bei einer anderen Temperatur ausgeführt wird, eine Correctur stattfinden



Letztere geschieht einfach nach der im Nachstehenden für das Alkoholometer von **Tralles** erörterten Regel.

Obige Tabelle enthält nur die specif. Gewichte, welche ein Alkohol von 1 bis 100 Volumprocenten oder den correspondirenden Gewichtsprocenten besitzt. Die specif. Gewichte der dazwischen liegenden $^1/_{10}$ Vol.-Proc. und der letzteren entsprechenden Bruchtheile von Gewichtsprocenten können leicht durch Rechnung gefunden werden, indem man die Differenz der specif. Gewichte zweier auf einander folgender Procentzahlen durch 10 dividirt und diesen Quotienten für das specif. Gewicht von je $^1/_{10}$ Vol.-Proc., bezüglich den entsprechenden Bruchtheil Gewichtsprocent in Anrechnung bringt, z. B.: 1 Vol.-Proc. = specif. Gew. 0,9985; 2 Vol.-Proc. = specif. Gew. 0,9970; Differenz beider = 0,0015; für je $^1/_{10}$ Vol.-Proc. zwischen 1 und 2 Vol.-Proc. ist somit für das specif. Gewicht je 0,00015 zu subtrahiren; für je $^1/_{10}$ Vol.-Proc. zwischen 2 und 3 Vol.-Proc. 0,00014 etc.:

Specif. Gewicht bei 15° C.	100 Vol. enthalten Alkohol	100 Gew.-Thle. enthalten Alkohol	Specif. Gewicht bei 15° C.	100 Volume enthalten Alkohol	100 Gew.-Thle. enthalten Alkohol
0,99850	1,0	0,80	0,99686	2,1	1,68
0,99835	1,1	0,88	0,99672	2,2	1,76
0,99820	1,2	0,96	0,99658	2,3	1,84
0,99805	1,3	1,04	0,99644	2,4	1,92
0,99790	1,4	1,12	0,99630	2,5	2,00
0,99775	1,5	1,20	0,99616	2,6	2,08
0,99760	1,6	1,28	0,99602	2,7	2,16
0,99745	1,7	1,36	0,99588	2,8	2,24
0,99730	1,8	1,44	0,99574	2,9	2,32
0,99715	1,9	1,52	0,99560	3,0	2,40
0,99700	2,0	1,60	0,99546	3,1	2,48

etc.

An Stelle der gewöhnlichen, nur das specif. Gewicht angebenden Aräometer bedient man sich zur Bestimmung des Alkoholgehaltes gewöhnlich der sogenannten **Alkoholometer**, welche an Stelle des specif. Gewichtes direct den entsprechenden Alkoholgehalt, entweder in Volumprocenten — **Alkoholometer von Tralles** — oder in Gewichtsprocenten — **Alkoholometer von Richter** — angeben.

Im deutschen Reiche wird der Alkoholgehalt des käuflichen Weingeistes nach Volumprocenten bestimmt und zwar mittelst des Alkoholometers von **Tralles**, für eine Temperatur von 12,5° R. oder von 15,6° C.



Unter einem Alkohol von 90 Proc. Tralles wird daher ein solcher verstanden, welcher bei 15,6° C. in 100 Vol.-Thln. 90 Vol.-Thle. reinen Aethylalkohols enthält. Die Bestimmungen des Alkoholgehaltes mittelst des Alkoholometers von Tralles gelten jedoch nur für eine Temperatur von 15,6° C. Ist die Temperatur des zu prüfenden Alkohols eine andere als 15,6° C., so muss in der Angabe des Alkoholometers eine Correctur angebracht werden. Letztere geschieht nach folgender Regel: Man multiplicire die betreffende Temperaturdifferenz mit 0,4 und ziehe das so erhaltene Product von den gefundenen Volumprocenten ab, wenn die Temperatur des untersuchten Alkohols höher war als 15,6° C.; man addire es, wenn die Temperatur eine niedrigere war.

Man habe z. B. mittelst des Alkoholometers von Tralles den Gehalt eines Weingeistes bei 17,6° C. zu 90 Proc. gefunden, so würde derselbe bei der Normaltemperatur von 15,6° C. nur 89,2 Proc. betragen:

$$90 - \frac{2 \times 4}{10} = 89{,}2.$$

Hätte man andererseits den Gehalt eines Weingeistes bei 10,6° C. zu 85 Vol.-Proc. ermittelt, so betrüge derselbe bei der Normaltemperatur von 15,6° C. 87 Vol.-Proc.:

$$85 + \frac{5 \times 4}{10} = 87.$$

Die Umrechnung von Volumprocenten Alkohol: Procente Tralles, in Gewichtsprocente Alkohol: Procente Richter, und umgekehrt, kann leicht nach vorstehender Tabelle oder durch nachstehende Formeln bewirkt werden:

$$G = \frac{V \times 0{,}7951}{s} \text{ und } V = \frac{G \times s}{0{,}7951},$$

worin:

G = Gewichtsprocente: Procente Richter,
V = Volumprocente: Procente Tralles,
s = specif. Gewicht des fraglichen Weingeistes,
0,7951 = specif. Gewicht des wasserfreien Alkohols bei 15° C. (Wasser von 15° C. = 1.)

Der Verkauf von Alkohol findet in Deutschland fast allgemein nach dem Maass, nicht nach dem Gewichte statt. Als Verkaufseinheit dient hierbei ein Volum Alkohol, welches man mit 10 000 Literprocenten bezeichnet. Da 100 Literprocente einem Liter absoluten, 100 procentigen Alkohols entsprechen, so sind 10 000 Literprocente gleich einem Hektoliter (100 Liter) absoluten, 100 procentigen Alkohols, 1 Literprocent mithin gleich 10 cbcm absoluten, 100 procentigen Alkohols.

Unter Zugrundelegung obiger Verkaufseinheit entsprechen z. B. 50 Liter Alkohol von 90 Vol.-Proc. einem Verkaufswerthe von 50 × 90 = 4500 Literprocenten.

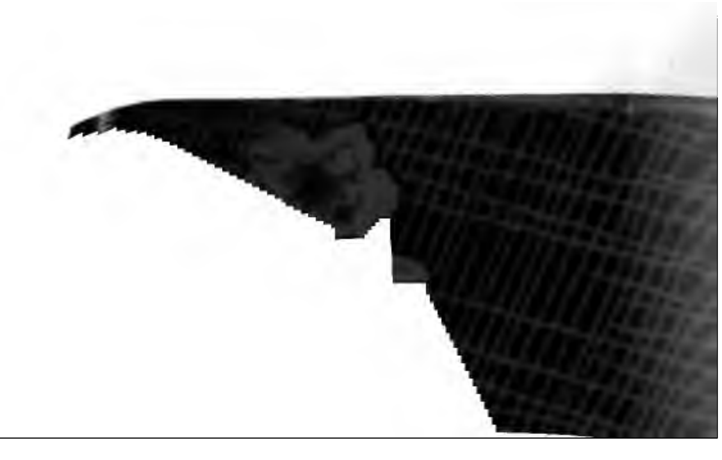


Tabelle
zur Umrechnung von Kilogrammen Weingeist in Liter Weingeist
für 15,55° C. (Fischer).

Volum-procente	1 Kilogramm = Liter	Volum-procente	1 Kilogramm = Liter	Volum-procente	1 Kilogramm = Liter
1	1,003681	35	1,044804	68	1,119875
2	1,005191	36	1,046222	69	1,122886
3	1,006605	37	1,047753	70	1,126040
4	1,008022	38	1,049399	71	1,129212
5	1,009444	39	1,051050	72	1,132402
6	1,010767	40	1,052817	73	1,135610
7	1,012095	41	1,054589	74	1,138963
8	1,013322	42	1,056368	75	1,142341
9	1,014554	43	1,058264	76	1,145736
10	1,015787	44	1,060279	77	1,149284
11	1,017024	45	1,062190	78	1,152853
12	1,018161	46	1,064220	79	1,156445
13	1,019300	47	1,066256	80	1,160060
14	1,020442	48	1,068304	81	1,163832
15	1,021482	49	1,070472	82	1,167629
16	1,022628	50	1,072649	83	1,171450
17	1,023673	51	1,074951	84	1,175435
18	1,024720	52	1,077261	85	1,179585
19	1,025768	53	1,079582	86	1,183765
20	1,026820	54	1,081913	87	1,187975
21	1,027873	55	1,084371	88	1,192357
22	1,028928	56	1,086841	89	1,196914
23	1,030091	57	1,089322	90	1,201794
24	1,031151	58	1,091933	91	1,206569
25	1,032213	59	1,094557	92	1,211528
26	1,033384	60	1,097193	93	1,216676
27	1,034451	61	1,099842	94	1,222017
28	1,035627	62	1,102504	95	1,227555
29	1,036819	63	1,105301	96	1,233447
30	1,037986	64	1,108111	97	1,239703
31	1,039278	65	1,110937	98	1,246332
32	1,040573	66	1,113902	99	1,253503
33	1,041980	67	1,116879	100	1,261233
34	1,043390				

Tabelle
zur Umrechnung von Liter Weingeist in Gramme Weingeist für 15,55° C. (Brix).

Volumprocente	1 Liter = Gramme	Volumprocente	1 Liter = Gramme	Volumprocente	1 Liter = Gramme
1	996,33	35	957,12	68	892,96
2	994,84	36	955,82	69	890,56
3	993,44	37	954,42	70	888,06
4	992,04	38	952,92	71	885,57
5	990,65	39	951,43	72	883,05
6	989,35	40	949,83	73	880,58
7	988,05	41	948,23	74	877,99
8	986,85	42	946,64	75	875,40
9	985,65	43	944,94	76	872,80
10	984,46	44	943,15	77	870,11
11	983,26	45	941,45	78	867,41
12	982,16	46	939,66	79	864,72
13	981,07	47	937,86	80	862,02
14	979,97	48	936,06	81	859,23
15	978,97	49	934,17	82	856,44
16	977,88	50	932,27	83	853,64
17	976,88	51	930,28	84	850,75
18	975,88	52	928,28	85	847,76
19	974,88	53	926,28	86	844,76
20	973,88	54	924,29	87	841,77
21	972,88	55	922,19	88	838,67
22	971,88	56	920,20	89	835,48
23	970,88	57	918,00	90	832,09
24	969,79	58	915,81	91	828,80
25	968,79	59	913,61	92	825,40
26	967,67	60	911,42	93	821,91
27	966,79	61	909,22	94	818,32
28	965,60	62	907,03	95	814,63
29	964,49	63	904,73	96	810,74
30	963,40	64	902,44	97	806,65
31	962,21	65	900,14	98	802,53
32	961,01	66	897,75	99	797,76
33	959,71	67	895,35	100	792,87
34	958,41				

Um den Alkoholgehalt in Flüssigkeiten zu bestimmen, welche neben Alkohol und Wasser noch andere Substanzen gelöst enthalten, wie z. B. im Wein, im Bier etc., giebt es verschiedene Methoden, von denen die nachstehenden die gebräuchlichsten sind:

1. In eine tubulirte geräumige Retorte, welche mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung steht, gebe man 100 ccm oder eine beliebige andere, genau abgemessene Menge der zu prüfenden Flüssigkeit und destillire im Sandbade oder auf dem Drahtnetze unter sorgfältiger Kühlung $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ der angewendeten Flüssigkeitsmenge ab. Das Destillat werde alsdann genau gemessen, hierauf das specif. Gewicht desselben bei 15° C. bestimmt und schliesslich aus letzterem, unter Berücksichtigung des Volums des Destillates, die Menge Alkohol ermittelt, welche in der destillirten Flüssigkeit enthalten war.

Angenommen, es seien von 100 ccm Bier 52 ccm abdestillirt worden und das specif. Gewicht des Destillates habe bei 15° 0,989 betragen, so entspricht diesem Werthe nach obiger Tabelle ein Alkoholgehalt von 8,00 Volumprocent; 100 ccm des angewendeten Bieres enthalten somit 4,16 Vol.-Proc. Alkohol:

$$100 : 52 = 8{,}00 : x; \qquad x = 4{,}16.$$

Soll der Alkoholgehalt nicht in Volumprocenten, sondern in Gewichtsprocenten ausgedrückt werden, so sind die in vorstehendem Beispiele angewendeten 100 ccm Bier, entsprechend dem specif. Gewichte, in Grammen auszudrücken, das Destillat zu wägen und dann unter Berücksichtigung des so ermittelten Gewichtes der Alkoholgehalt zu berechnen. Angenommen, das specif. Gewicht des untersuchten Bieres habe 1,0150 betragen, so entsprechen 100 ccm desselben 101,5 g. Das Destillat habe 50,5 g gewogen und das specif. Gewicht desselben sei bei 15° C. als 0,989 ermittelt, entsprechend nach obiger Tabelle 6,43 Gew.-Proc. Alkohol, so enthält das untersuchte Bier 3,199 Gew.-Proc. Alkohol:

$$101{,}5 : 50{,}5 = 6{,}43 : x; \qquad x = 3{,}199.$$

2. Um den Alkoholgehalt des Weines zu bestimmen, bedient man sich auch häufig an Stelle vorstehender Methode des Ebullioskops oder des Geissler'schen Vaporimeters.

Die Anwendung des Ebullioskops beruht darauf, dass verschiedene Gemische aus Wasser und Alkohol auch einen verschiedenen Siedepunkt besitzen, der um so niedriger liegt, je mehr Alkohol in der Flüssigkeit vorhanden ist und umgekehrt. Will man mittelst des Ebullioskops den Alkoholgehalt einer Flüssigkeit bestimmen, so erhitzt man letztere in einem geeigneten Gefässe zum Sieden, senkt ein besonders construirtes Thermometer in die Dämpfe ein und liest an letzterem aus dem Stande des Quecksilberfadens direct die empirisch ermittelten Alkoholprocente ab.

3. Genauere Resultate als das Ebullioskop, dessen Angaben nur annähernde sind, liefert bei sorgfältiger Construction das Geissler'sche Vaporimeter. Die Anwendung des Vaporimeters beruht darauf, dass die Spannkraft der Dämpfe eines Gemisches aus Alkohol und Wasser bei einer bestimmten Temperatur (im vorliegenden Falle bei der Siedetemperatur des Wassers) eine um so grössere ist, je grösser der Gehalt desselben an Alkohol ist. Die Tension des reinen Alkoholdampfes ist nämlich schon bei 78,4° C. gleich dem Drucke einer Atmosphäre, während die Tension des Wasserdampfes erst bei 100° C. diesem Drucke entspricht. Erhitzt man daher eine alkoholische Flüssigkeit, wie z. B. den Wein, in einem geschlossenen, mit einer Art Manometer in Verbindung stehenden Raume auf 100°, so wird das Quecksilber in dem Manometer um so höher steigen, je mehr Alkohol in der Flüssigkeit vorhanden ist. Eine an dem Queck-



silbersteigrohre angebrachte Scala lässt dann bei dem Geissler'schen Vaporimeter aus dem Stande des Quecksilbers direct die Alkoholprocente ablesen.

4. Zur annähernden Bestimmung des Alkoholgehaltes im Biere benutzt man bisweilen die sogenannte hallymetrische Bierprobe. Diese Probe gründet sich darauf, dass 100 Thle. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 36 Thle. Kochsalz auflösen, Alkohol dagegen so gut wie gar nichts von dem Kochsalz aufnimmt, so dass mithin eine Flüssigkeit um so weniger Kochsalz zu lösen vermag, je reicher sie an Alkohol ist. Sättigt man daher das zu prüfende Bier mit Kochsalz, so kann man aus der Menge des gelösten Salzes, unter Zuhülfenahme von Tabellen, annähernd den Alkoholgehalt desselben ermitteln.

Ueber die Details der unter 2. 3. und 4. nur dem Principe nach angegebenen Alkoholbestimmungsmethoden sind die Lehrbücher der technischen Chemie zu befragen.

Handelssorten des Aethylalkohols.

Der vollkommen wasserfreie, absolute Aethylalkohol, *Alcohol absolutus verus*, findet sich nicht im Handel vor (über dessen Bereitung siehe S. 141 und 142).

Der beste käufliche absolute Alkohol enthält 99 Vol.-Proc. oder 98,38 Gew.-Proc. wasserfreien Alkohols. Derselbe besitzt bei 15° ein specif. Gewicht von 0,800. Ein derartiger Alkohol führt gewöhnlich den Namen *Alcohol absolutus venalis* oder *Spiritus vini absolutus venalis*.

Als *Spiritus vini alcoholisatus* findet ein Alkohol von 96 Vol.-Proc. oder 93,89 Gew.-Proc. praktische Verwendung. Das specif. Gewicht eines solchen Alkohols beträgt 0,813 bei 15° C.

In der Pharmacie bedient man sich besonders eines Alkohols von 90 bis 91 Vol.-Proc. oder 85,74 bis 87,04 Gew.-Proc., entsprechend einem specif. Gewichte von 0,8344 bis 0,8311. Ein Alkohol dieser Concentration führt die Namen *Spiritus vini rectificatissimus*, *Spiritus vini*, *Spiritus*, *Alcohol vini*, *Alcohol*, Weingeist.

Als *Spiritus vini rectificatus*, *Spiritus vini dilutus*, *Spiritus dilutus*, verdünnter Weingeist bezeichnet die *Pharmacopoea germanica* ein Gemisch aus 7 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Vol.-Proc. und 3 Thln. destillirten Wassers. Ein derartig verdünnter Alkohol enthält 68 bis 69 Vol.-Proc. oder 60,38 bis 61,43 Gew.-Proc. wasserfreien Alkohols, entsprechend einem specif. Gewichte von 0,8954 bis 0,8930 bei 15° C.

Für pharmaceutische Zwecke dient ausschliesslich Aethylalkohol, welcher aus Kartoffeln bereitet ist (Kartoffelspiritus), wogegen der aus Rübenmelasse dargestellte Alkohol (Rübenspiritus), wegen seines unangenehmen Geruches, hierzu keine Verwendung finden kann.



Tabelle
zur Verdünnung des Weingeistes mit Wasser, nach Gay-Lussac, angebend, wie viel Volume Wasser erforderlich sind, um 100 Volume Weingeist von bekanntem Gehalte bis auf einen bestimmten Gehalt zu verdünnen.

Das verdünnte Product soll zeigen Vol.-Proc.	Der zu verdünnende Weingeist enthält bei 15° C. Volumprocente								
	90	85	80	75	70	65	60	55	50
85	6,56								
80	13,79	6,83							
75	21,89	14,48	7,20						
70	31,05	23,14	15,36	7,20					
65	41,63	33,03	24,66	16,37	8,15				
60	53,65	44,48	35,44	26,47	17,37	8,76			
55	67,87	57,90	48,07	38,32	28,63	19,02	9,47		
50	74,71	73,90	63,04	52,43	41,73	31,25	20,47	10,35	
45	105,34	93,30	81,38	60,54	57,78	46,09	34,47	22,90	11,41
40	130,80	117,34	104,01	90,76	77,58	64,48	51,43	38,46	25,55
35	163,28	148,01	132,88	117,82	102,84	87,98	73,08	58,21	43,59
30	206,22	188,57	171,05	153,61	136,04	118,94	101,71	84,54	67,46
25	266,12	245,15	224,30	203,53	182,83	162,21	141,65	121,16	100,73
20	355,80	329,84	304,01	278,26	252,68	226,98	201,43	175,95	150,55
15	505,27	471,00	436,85	402,81	368,83	334,91	301,07	267,29	233,65
10	804,54	753,65	702,89	652,21	601,60	551,06	500,59	450,19	399,85

Prüfung des Aethylalkohols.

Bei der Prüfung des Alkohols pflegt man gewöhnlich zunächst den Gehalt an wasserfreiem Alkohol festzustellen. Letzterer ergiebt sich leicht durch das Alkoholometer oder durch Bestimmung des specif. Gewichtes unter Berücksichtigung der Temperatur (s. S. 150) und der Tabelle auf S. 147 und 148.

Die sonstige gute Beschaffenheit des Alkohols ergiebt sich durch folgende Merkmale:

1. **Farblosigkeit.** Der Alkohol sei auch in dicker Flüssigkeitsschicht vollkommen wasserhell. Er werde auch nicht gefärbt auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit: Gerbstoff, aus den Fässern herrührend —, ebensowenig beim Vermischen mit einem gleichen Volum reiner concentrirter Schwefelsäure: Melassealkohol (Rübenspiritus) zeigt eine röthliche Färbung.

2. Flüchtigkeit. Der Alkohol hinterlasse beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand.

3. Löslichkeit. Der Alkohol mische sich mit Wasser in jedem Mengenverhältnisse vollkommen klar, ebenso auch ohne Trübung und ohne Färbung mit concentrirter Kalilauge.

4. Fuselöl etc. Lässt man einige Tropfen des zu prüfenden Alkohols durch Verreiben auf der Handfläche verdunsten, so verbleibe keine Spur eines unangenehmen fuseligen Geruches. Letzterer tritt noch deutlicher hervor, wenn man etwa 10 ccm des zu prüfenden Alkohols mit 10 ccm Wasser mischt und alsdann den Alkohol bei mässiger Wärme verdunsten lässt. Das zurückbleibende Wasser sei vollkommen geruchlos, zeige kein Oelhäutchen, besitze neutrale Reaction und werde weder von Schwefelwasserstoffwasser noch von Schwefelammonium verändert.

Methylalkohol. Die Denaturirung des Aethylalkohols pflegt für gewisse technische Zwecke durch Zusatz von 5 Proc. rohen Holzgeistes zu geschehen. Die deutsche Steuerbehörde lässt zu diesem Zwecke einen Holzgeist anwenden, welcher an hochsiedenden Producten (Holzölen) so reich ist, dass 10 ccm desselben, nach Verdünnung mit 20 ccm Wasser, 20 ccm einer Bromlösung, die in 80 Thln. 50procentiger Essigsäure 1 Thl. Brom enthält, zu entfärben im Stande ist. Die Steuerbehörde betrachtet in Folge dessen einen Alkohol als mit Methylalkohol denaturirt, wenn 10 ccm des Alkohols, nach Verdünnung mit 20 ccm Wasser, mehr als 0,5 ccm obiger Bromlösung entfärben. Dieser Nachweis von Methylalkohol in Aethylalkohol ist nicht als ein zuverlässiger zu bezeichnen, da ein roher Aethylalkohol, vermöge seines Gehaltes an Fuselöl, mehr als 0,5 ccm obiger Bromlösung entfärben kann, ohne dass er mit Methylalkohol denaturirt ist.

Die Erkennung von Methylalkohol, namentlich von rohem Holzgeiste, kann in dem Aethylalkohol schon durch den eigenthümlichen Geruch des betreffenden Alkohols geschehen, namentlich, wenn man etwas davon auf der Handfläche verreibt. Noch empfindlicher ist der Nachweis von Methylalkohol in Aethylalkohol mittelst des von Hager empfohlenen übermangansauren Kaliums.

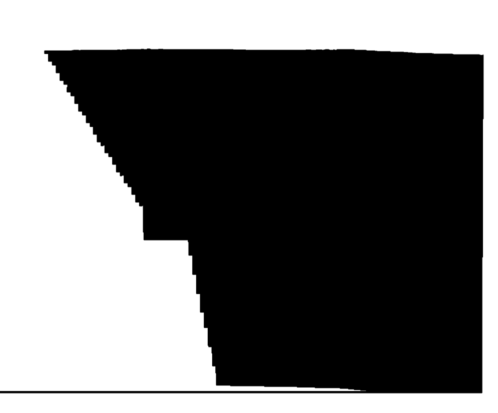
Versetzt man 20 ccm des zu prüfenden Aethylalkohols mit 1 ccm über-
ıangansaurer Kaliumlösung (1 : 1000), so bleibt bei reinem Aethylalkohol die
thfärbung während wenigstens 5 Minuten nahezu unverändert bestehen.
hält der Aethylalkohol 1 Proc. Holzgeist[1]), so tritt schon nach 1 bis 2 Mi-
Braunfärbung des Gemisches ein; bei 2 Proc. Methylalkoholgehalt schon
um einer Minute und bei 5 Proc. Methylalkoholgehalt sofort. Zum
e führe man die gleiche Reaction mit einem notorisch reinen Aethyl-
ıs.

n oder anderweitig verunreinigten Alkohol destillire man vor der
übermangansaurem Kalium im Wasserbade ab.

Alkoholische Getränke.

oder geistige Getränke bezeichnet man eine Reihe von
ihren Geschmack und ihre Wirkung ganz oder zum Theil
l verdanken. Die Menge des Alkohols, welche in der-
nden ist, ist je nach der Bereitung derselben eine sehr
enden mag die Bereitung und die Zusammensetzung
lischen Getränke eine kurze Erörterung finden.

[1]) ...h auf käuflichen, gereinigten Methylalkohol.



Branntwein.

Als **Branntwein** bezeichnet man einen Alkohol von 40 bis 50 Vol.-Proc., welcher meist durch Destillation vergohrener Flüssigkeiten verschiedenen Ursprungs, zuweilen aber auch durch einfaches Mischen von stärkerem Weingeist mit Wasser bereitet wird. Die durch Destillation gewonnenen Branntweine enthalten gewöhnlich kleine Mengen aromatisch riechender, mit dem Alkohol übergehender Stoffe beigemengt, welche demselben, je nach dem Ursprunge, einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack verleihen [1]). Zu letzteren Branntweinsorten gehören:

Der **Arrac** (*Spiritus oryzae*), welcher durch Destillation von vergohrenem Reis oder vergohrenem Palmensaft in Ostindien gewonnen wird, enthält etwa 60 Vol.-Proc. Alkohol und besitzt ein specif. Gewicht von 0,914 bis 0,918.

Der **Cognac** wird durch Destillation des Weines im südlichen Frankreich besonders im Charente-Departement, gewonnen (s. S. 138). Derselbe enthält 60 bis 65 Vol.-Proc. Alkohol und besitzt ein specif. Gewicht von 0,914 bis 0,902.

Der **Rum, Taffia, Rataffia** (*Spiritus Sacchari*), welcher aus vergohrener Zuckerrohrmelasse und aus vergohrenen Rohrzuckerrückständen besonders in Westindien (Jamaika-Rum) bereitet wird, enthält 45 bis 50 Vol.-Proc. Alkohol, entsprechend einem specif. Gewichte von 0,935 bis 0,944.

Der Alkoholgehalt der zahlreichen übrigen Branntweinsorten schwankt zwischen 40 und 50 Vol.-Proc.; schlechtere Sorten enthalten häufig etwas weniger, bessere Sorten etwas mehr an Alkohol. So beträgt der Alkoholgehalt z. B. des **Kornbranntweins** (aus Roggen) 50 bis 54 Vol.-Proc., des **gewöhnlichen Branntweins** (aus Kartoffeln) 40 bis 45 Vol.-Proc., des **Whisky** (aus Gerste oder Mais) 50 bis 60 Vol.-Proc., des **Genièvre** oder **Gin** (Branntwein, welcher über zerstossene Wachholderbeeren destillirt ist) 48 bis 50 Vol.-Proc., des **Zwetschenbranntweins** oder **Slivovitza** (aus vergohrenen reifen Zwetschen) 50 Vol.-Proc., des **Kirschwassers** (aus vergohrenen, mit den Kernen zerstossenen Kirschen) 50 bis 55 Vol.-Proc. etc.

Als **Liqueure** bezeichnet man Mischungen aus Wasser, Alkohol und Zucker (bisweilen auch Glycerin) mit verschiedenen aromatisch riechenden und schmeckenden Stoffen, deren Alkoholgehalt zwischen 30 und 55 Vol.-Proc. schwankt. Man unterscheidet **feine Liqueure** (Rosoglio) und **ordinäre Liqueure** (Aquavite), je nach der grösseren oder geringeren Sorgfalt in der Auswahl der Materialien und in der Herstellung. Sehr stark zuckerhaltige, fast ölartige Liqueure werden **Crèmes** genannt.

Wein.

Der Name „**Wein**“ kommt streng genommen ausschliesslich dem Getränke zu, welches durch Vergährung des ausgepressten Saftes reifer Trauben und Klärung des vergohrenen Productes, ohne jedweden Zusatz, erhalten wird (vgl. unten).

Die Gährung des Traubensaftes — **Mostes** — findet ohne directen Hefezusatz statt. Die beim Stehen des Mostes an der Luft in denselben aus der Atmosphäre hineingelangenden Hefekeime entwickeln sich schon nach kurzer Zeit zu Hefezellen, welche ihrerseits den vorhandenen Zucker in Alkohol und Kohlensäureanhydrid und kleine Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure zer-

[1]) Geruch, Geschmack und Farbe derartiger Branntweine wird jedoch **sehr häufig** durch Zusätze künstlicher Aether, Essenzen und Tincturen nachgeahmt, besonders bei Arrac, Cognac und Rum.



legen. Ist die Gährung des Mostes beendet, so wird der Wein auf sogenannte Lagerfässer, welche damit vollständig angefüllt werden, gebracht und bei einer Temperatur von 5 bis 10° C. mehrere Monate der Ruhe überlassen. Während dieses Lagerns findet noch eine geringe Nachgährung statt, gleichzeitig setzen sich allmälig die Hefetheilchen mit etwas Weinstein und anderen Stoffen zu Boden.

Die Bildung des Aromas — der Blume —, welches besonders die feinen Weine auszeichnet, findet erst während des Lagerns des Weines statt. Die Blume des Weines wird gebildet durch sehr geringe Mengen ätherartiger Verbindungen der Caprinsäure und der Caprylsäure, der sogenannten Oenanthäther.

Die Farbe der rothen Weine rührt von dem blauen Farbstoffe (Oenocyanin) der Hülsen der blauen oder blauschwarzen Trauben her, mit welchen man den Most behufs Herstellung von Rothwein gähren lässt. Hierbei geht der blaue Farbstoff der Hülsen mit etwas Gerbsäure (Oenotannin) in Lösung und erleidet dabei durch die freie Säure des Weines eine Umwandlung in Roth.

Die überwiegende Mehrzahl der im Handel befindlichen Weine sind keine naturellen Producte, sondern Flüssigkeiten, auf die die Methoden der sogenannten Weinverbesserung in mehr oder minder starkem Maasse zur Anwendung gekommen sind. Die sogenannte Verbesserung der Weine bezweckt entweder eine Vermehrung des Alkoholgehaltes oder eine Verminderung des Säuregehaltes oder endlich beides zu gleicher Zeit. Auch das fehlende Aroma des Weines wird nicht selten durch künstliche Mittel ersetzt.

Das Chaptalisiren, ein von dem französischen Minister Chaptal eingeführtes Verfahren der Weinverbesserung, besteht in einer Abstumpfung des zu grossen Säuregehaltes des Mostes durch Marmorpulver und in einer Vermehrung des Zuckergehaltes durch Zusatz von Rohrzucker.

Das Gallisiren — Verfahren von Ludwig Gall — bezweckt ebenfalls eine Verminderung des Säuregehaltes und Erhöhung des Zuckergehaltes des Mostes, gleichzeitig aber auch eine Vermehrung des Weines selbst. Zu diesem Behufe wird der saure Most bis zum normalen Säuregehalte mit Wasser verdünnt und hierauf Traubenzucker in entsprechender Menge zugefügt.

Das Pétiotisiren — Verfahren von Pétiot — besteht einfach darin, dass man Weintrester wiederholt mit Zuckerwasser vergähren lässt; das Scheelisiren — nach Scheele, dem Entdecker des Glycerins benannt — in einem Zusatze von 1 bis 3 Proc. Glycerin zu dem vergohrenen Weine.

Das Gypsen der Weine besteht darin, dass man den Most mit einem Zusatze von Gyps vergähren lässt, um hierdurch eine schnellere Klärung des vergohrenen Productes und Erhöhung des Feuers herbeizuführen.

Da man gegenwärtig im Handel den Begriff „Wein" nicht streng im Sinne obiger Definition zu fassen pflegt, sondern gewöhnlich als Wein, nach einem Acte privater Uebereinkunft[1]), auch ein Getränk bezeichnet, welches entsteht, sobald man den Saft der Trauben nach den Regeln der Kunst und Wissenschaft vergähren und sich klären lässt, so ist die Weinverbesserung durch das Verfahren des Chaptalisirens, Gallisirens, Alkoholisirens (Zusetzen von Alkohol zum Most oder zum Wein) und Gypsens innerhalb gewisser Grenzen an und für sich nicht direct als eine Fälschung des Weines zu bezeichnen. Eine solche würde dagegen sein das Scheelisiren, der Zusatz von Alaun, von Schwefelsäure, sowie die künstliche Darstellung rother Weine durch Zusatz von Tannin, Farbstoffen etc. zu Weissweinen.

---

[1]) *Auf Vorschlag von* C. Neubauer.



Die Verfahren der sogenannten Weinverbesserung, des Chaptalisirens, Gallisirens, Alkoholisirens etc. würden nur dann **an sich** als eine Fälschung aufzufassen sein, wenn der Name „**Wein**" nur einem Getränke gegeben werden darf, welches **ohne jeden Zusatz** aus Traubensaft durch alkoholische Gährung bereitet ist.

Als eine **strafbare Handlung** ist es aber unter allen Umständen zu bezeichnen, wenn die in obiger Weise verbesserten oder veredelten Weine — **Façonweine** — als echte naturelle Producte ausgegeben und verkauft werden. Der Verkauf derartiger Weine ist nur gestattet, wenn er unter einer Bezeichnung geschieht, welche über die Art der Herstellung keinen Zweifel obwalten lässt.

Pétiotisirte Weine gehören zur Kategorie der Kunstweine, d. h. zu denjenigen Producten, welche ohne Traubensaft bereitet werden, sei es nun durch Vergährung von Zuckerlösung, bei Gegenwart gewisser Zusätze, oder sei es durch einfaches Mischen von Wasser, Alkohol, Glycerin etc. mit kleinen Mengen künstlich erzeugten Oenanthäthers.

Bestandtheile des Weines.

Die wesentlichsten Bestandtheile des Weines sind etwa die folgenden:

Wasser,
Aethylalkohol,
Homologe des Aethylalkohols (Propyl-, Butyl-, Amylalkohole etc.),
Oenanthäther (Caprinsäure-, Caprylsäure- und andere Säure-Aether),
Essigsäure,
Bernsteinsäure,
Aepfelsäure (in schlechten Jahren),
Weinsäure (?), Traubensäure (?),
Saures weinsaures und saures traubensaures Kalium,
Weinsaures und traubensaures Calcium,
Gerbstoff, Farbstoff } besonders im Rothwein,
Gummi- und schleimartige Substanzen,
Glycerin, Traubenzucker,
Eiweissartige Stoffe,
Fette,
Mineralstoffe (Kalium, Calcium gebunden an Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor etc.),
Ammoniumsalze und Salze von Aminbasen.

Das Mengenverhältniss der einzelnen Weinbestandtheile ist je nach der Beschaffenheit des Mostes, der Art der Gährung und der Aufbewahrung ein sehr verschiedenes.

1. **Alkohol.** Der Alkoholgehalt der verschiedenen Weine schwankt innerhalb folgender Grenzen: leichte deutsche Weine 6 bis 8 Vol.-Proc., gute deutsche Weine 8 bis 11 Vol.-Proc., französische Weine 10 bis 12 Vol.-Proc., spanische, italienische, ungarische, griechische Weine 15 bis 20 Vol.-Proc.

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes im Weine geschieht am geeignetsten durch Destillation eines genau abgemessenen Weinquantums und Berechnung der Alkoholmenge aus dem specif. Gewichte des Destillates (vgl. S. 153). Um das Schäumen zu verhüten, füge man dem zu destillirenden Weine eine kleine Menge Tannin zu.



2. **Extract.** Als den Extractgehalt des Weines bezeichnet man die Summe der im Weine enthaltenen nicht flüchtigen Bestandtheile, welche nach dem Eindampfen und Trocknen bei 100 bis 110° C. zurückbleiben.

Der Extractgehalt des gewöhnlichen Weines schwankt zwischen 1,5 und 4 Proc. Im Mittel beträgt derselbe etwa 2 Proc. Sogenannte Kunstweine (s. oben), ebenso auch die gallisirten Weine enthalten wesentlich geringere, Südweine und süsse Weine wesentlich grössere Mengen von Extract.

Zur Bestimmung des Weinextractes dampft man den Weinrückstand von der Alkoholbestimmung in einem genau gewogenen flachen Tiegel im Wasserbade zur Trockne ein, trocknet den Rückstand im Luftbade (siehe I. anorgan. Thl. Fig. 53 a. S. 110) bei 100 bis 110° C. bis zum constanten Gewichte und wägt ihn im gut bedeckten Tiegel nach dem Erkalten im Exsiccator.

In annähernder Weise lässt sich der Extractgehalt des Weines auch mit Hülfe nachstehender von H. Hager angegebener Tabelle, durch genaue Bestimmung des specif. Gewichtes des nach der Abdestillation des Alkoholes verbleibenden Rückstandes ermitteln, nachdem letzterer zuvor durch Verdünnung mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Volum gebracht ist.

Tabelle

zur Ermittelung der Menge des Weinextractes aus dem specif. Gewichte bei 15° C. nach H. Hager.

Specifisches Gewicht	Proc. Extract-gehalt	Specifisches Gewicht	Proc. Extract-gehalt	Specifisches Gewicht	Proc. Extract-gehalt
1,0022	0,5	1,0239	5,25	1,0461	10,00
1,0034	0,75	1,0251	5,50	1,0473	10,25
1,0046	1,00	1,0263	5,75	1,0485	10,50
1,0057	1,25	1,0274	6,00	1,0496	10,75
1,0068	1,50	1,0286	6,25	1,0508	11,00
1,0079	1,75	1,0298	6,50	1,0520	11,25
1,0091	2,00	1,0309	6,75	1,0532	11,50
1,0102	2,25	1,0321	7,00	1,0544	11,75
1,0114	2,50	1,0332	7,25	1,0555	12,00
1,0125	2,75	1,0343	7,50	1,0567	12,25
1,0137	3,00	1,0355	7,75	1,0579	12,50
1,0148	3,25	1,0367	8,00	1,0591	12,75
1,0160	3,50	1,0378	8,25	1,0603	13,00
1,0171	3,75	1,0390	8,50	1,0614	13,25
1,0183	4,00	1,0402	8,75	1,0626	13,50
1,0194	4,25	1,0414	9,00	1,0638	13,75
1,0205	4,50	1,0426	9,25	1,0651	14,00
1,0216	4,75	1,0437	9,50	1,0663	14,25
1,0228	5,00	1,0449	9,75	1,0675	14,50



3. Traubenzucker. In jedem Weine s
zucker enthalten, welche bei der Gährung ni
Menge desselben schwankt in den gewöhnlicl
zwischen 0,1 und 0,4 Proc., sie beträgt im Mi

Die Bestimmung des Traubenzuckers kann
nung des Alkohols durch Eindampfen im Was
unter Traubenzucker). Rothweine sind zuvor
entfärben.

Vermuthet man neben Traubenzucker n
letzteren, nach dem Verjagen des Alkohols,
indem man den Wein mit einigen Tropfen
Wasserbade $1^1/_2$ bis 2 Stunden erwärmt und da
die Flüssigkeit mit Natronlauge neutralisirt.

Die bei diesen Bestimmungen des Zucke
nur annähernde, da der Wein noch Substanzen
cirend auf alkalische Kupferlösung einwirken.

4. Polarisation. Von grossem Werthe
Wein aus reinem Traubensafte, oder unter Zus
lisiren — gewonnen wurde, ist nach C. Neu
gegen das polarisirte Licht.

Reine naturelle Weine zeigen im Wild
(s. unter Traubenzucker) nur eine Rechtsdrehun
Drehung 0,5 bis 0,6°, so ist der betreffende We
Die stärkere Rechtsdrehung gallisirter Weine
drehenden unvergohrenen Substanz — Amylin
Traubenzucker stets in grösserer oder kleinerer

Rothweine sind vor der Prüfung durch Ein
zu befreien, durch Verdünnen mit Wasser wied
zu bringen und dann durch reine Thierkohle zu

Die Erkennung chaptalisirter, d. h. m
ist in den meisten Fällen auf optischem Wege
vollständig vergohrenen Zustande optisch inacti

5. Glycerin. Auch das Glycerin gehört
alkoholische Gährung gebildeten Bestandtheilen
normalen Weine an Glycerin schwankt zwischen
enthalten weniger, scheelisirte Weine beträchtlic

Zur Bestimmung des Glycerins im Weine da
100 ccm Wein — Rothwein ist zuvor durch rei
mit 5 g frisch gelöschten Aetzkalks in einer
zur Trockne ein. Der Rückstand wird zerrieben,
soluten Alkohols einige Stunden digerirt, die
Becherglase verdunstet, der Verdampfungsrückst
absoluten Alkohols gelöst und die auf diese We
mit 15 bis 30 ccm Aether versetzt. Sobald sic
vollständig geklärt hat, giesst man dieselbe von
dunstet sie in einem leichten Stöpselglase mit v
Rückstand bei 100° bis zum constanten Gewichte
im Exsiccator.

6. Säuregehalt. Die saure Reaction des
bedingt durch den Gehalt desselben an saurem

[1]) 1° Wild = 4,6043° Soleil; 1° Soleil =
= 2,89005° Ventzke-Soleil; 1° Ventzke-Soleil



stein. Freie Weinsäure ist in dem normalen Weine entweder gar nicht oder doch nur in sehr geringer Menge vorhanden. Dagegen enthält der Wein kleine Mengen von freier Bernsteinsäure — im Mittel 0,06 bis 0,08 Proc. —, freier Essigsäure — 0,02 bis 0,18 Proc., im Mittel 0,06 Proc. — und in schlechten Jahrgängen auch freie Aepfelsäure.

Der Säuregehalt des Weines wird gewöhnlich in Weinsäure ausgedrückt. Derselbe schwankt zwischen 0,2 und 0,8 Proc., und beträgt im Mittel 0,5 bis 0,6 Proc.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes im Weissweine bringt man 20 ccm desselben in eine Porcellanschale, fügt einige Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung (1 : 100) oder besser noch alkoholischer Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und lässt alsdann unter Umrühren aus der Barytwasserbürette soviel Normal-Barytwasser (s. I. anorg. Thl. S. 120 und 121) zufliessen, dass die Färbung der Flüssigkeit aus Blassgelblich in Rosa eben übergeht.

Behufs Bestimmung des Säuregehaltes im Rothweine lässt man zu 20 ccm desselben unter Umrühren direct soviel Normal-Barytwasser zufliessen, dass durch empfindliches blaues Lackmuspapier keine saure Reaction mehr angezeigt wird. Die vollständige Neutralisation macht sich meist auch durch ein vollständiges Verschwinden der Rothfärbung des Weines und einen scharfen Uebergang derselben in ein schmutziges Grün bemerkbar.

Die Berechnung der zur Neutralisation des Weines verbrauchten Barythydratmenge auf Weinsäure geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{\substack{\text{Baryumhydroxyd}\\(171)}}{Ba(OH)^2} : \underset{\substack{\text{Weinsäure}\\(150)}}{C^4H^6O^6} = \text{verbrauchte Menge} \underset{Ba(OH)^2}{} : x$$

Angenommen, das Normal-Barytwasser enthalte im Cubikcentimeter 0,012439 g $Ba(OH)^2$ — 9,8 ccm davon enthalten, wie S. 121, I. anorg. Thl. erörtert ist, 0,1219 g $Ba(OH)^2$ — ; zur Bestimmung seien angewendet 20 ccm Wein und zur Neutralisation seien verbraucht 5 ccm Normal-Barytwasser, so beträgt der Säuregehalt des geprüften Weines 0,27278 Proc.

Die zur Neutralisation verbrauchten 5 ccm Normal-Barytwasser enthalten $5 \times 0{,}012439 = 0{,}062195$ g $Ba(OH)^2$, welche ihrerseits nach obiger Gleichung 0,054556 g Weinsäure entsprechen:

$$\underset{171}{Ba(OH)^2} : \underset{150}{C^4H^6O^6} = 0{,}062195 : x; \quad x = 0{,}054556,$$

20 ccm Wein enthalten somit 0,054556 g Weinsäure oder 100 ccm $5 \times 0{,}054556 = 0{,}27278$ g Weinsäure, oder der Säuregehalt des untersuchten Weines beträgt 0,27278 Proc.[1]).

Zur Bestimmung der Essigsäure im Weine destillirt man 100 ccm desselben bis nahe zur Syrupsconsistenz, verdünnt den Rückstand mit 100 ccm Wasser und destillirt von Neuem. Die mit einander zu mischenden Destillate enthalten die mit den Wasserdämpfen übergehende Essigsäure, welche alsdann maassanalytisch zu bestimmen ist (s. unter Essig).

Da der naturelle Wein keine oder doch nur äusserst geringe Mengen von freier Weinsäure enthält, letztere aber in Kunstweinen nicht selten in erheblichen Mengen vorhanden ist, so ist die Prüfung hierauf für die Beurtheilung der Weine von Wichtigkeit.

Behufs Nachweises freier Weinsäure im Weine schüttelt man nach A. Claus den bis zur Consistenz eines beweglichen Syrups eingedampften Wein (50 bis 100 ccm) wiederholt mit Aether aus, verdunstet die Aetherauszüge, löst

[1]) Bei der nur sehr annähernden Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode können die angewendeten Cubikcentimeter Wein ohne Weiteres als angewendete Gramme Wein in Rechnung gestellt werden.



den bei Gegenwart von Weinsäure verbleibenden krystallinischen Rückstand in Alkohol und fügt eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kalium zu. Bei Gegenwart freier Weinsäure entsteht alsdann ein krystallinischer Niederschlag von Weinstein.

7. **Die Asche und die Mineralbestandtheile.** Die Bestimmung des Aschengehaltes ist ebenso wie die Ermittelung des Gehaltes an Phosphorsäure und Schwefelsäure für die Beurtheilung des Weines von grosser Wichtigkeit.

Der Aschengehalt des Weines schwankt zwischen 0,15 und 0,3 Proc., im Mittel beträgt derselbe 0,2 Proc. Kunstweine enthalten weniger, gegypste Weine mehr Asche. Im Allgemeinen beträgt der Aschengehalt natürlicher Weine $^1/_{10}$ vom Extractgehalte.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes verdampfe man 50 oder 100 ccm Wein in einem flachen Platintiegel und äschere alsdann den Rückstand bei möglichst niederer Temperatur (dunkler Rothgluth) und bei Zutritt der Luft ein. Das Erhitzen ist so lange fortzusetzen, bis die Asche weiss geworden ist. Das Weissbrennen der Asche kann zuletzt dadurch beschleunigt werden, dass man etwas salpetersaures Ammonium einträgt und dann vorsichtig erhitzt.

Der **Phosphorsäuregehalt** des Weines: P^2O^5 — aus der salpetersauren Lösung der Asche von 100 ccm Wein mittelst molybdänsaurem Ammonium zu bestimmen, s. I. anorg. Thl. S. 267 — schwankt zwischen 0,012 und 0,035 Proc., er beträgt im Mittel 0,025 Proc.

Der **Schwefelsäuregehalt** des reinen Weines: SO^3 — aus 100 ccm des mit Salzsäure angesäuerten Weines zu bestimmen, s. I. anorg. Thl. S. 115 — schwankt zwischen 0,02 und 0,05. Gegypste und alaunhaltige Weine enthalten in Folge eines Gehaltes an schwefelsaurem Kalium beträchtlich mehr Schwefelsäure.

Ueber die Prüfung des Weines auf Alaun und auf Blei siehe I. anorg. Thl. S. 679 und 529, über den Nachweis von Zuckercouleur, Fuchsin und anderen Farbstoffen siehe dort.

Der **Champagner** und die sogenannten **Süssweine** (Tokayer, Malaga, Portwein etc.), welche bei einem hohen Zuckergehalte gleichzeitig auch einen hohen Alkoholgehalt besitzen, gehören zu den Kunstweinen. Dieselben werden nicht durch einfache Gährung von Traubensaft, sondern durch Zusätze von Alkohol, Zucker etc. nach der Gährung, sowie durch verschiedene andere Operationen künstlich hergestellt.

Nach der *Pharmacopoea germanica* soll zum arzneilichen Gebrauche nur **edler Weisswein** (*Vinum generosum album*), **edler Rothwein** (*Vinum generosum rubrum*) und **Xereswein** (*Vinum Xerense*) Verwendung finden.

Unter **edlem Weisswein** ist jedenfalls nur ein **natureller, ungekünstelter** Rheinwein — Rüdesheimer, Hochheimer, Marcobrunner etc. — guter Qualität zu verstehen. Ein solcher enthalte 9 bis 10 Vol.-Proc. Alkohol, 2 bis 3 Proc. Extract, 0,15 bis 0,20 Proc. Traubenzucker, 0,6 bis 0,8 Proc. Glycerin, 0,5 bis 0,6 Proc. Säure, etwa 0,2 Proc. Asche, 0,020 bis 0,025 Proc. Phosphorsäure und 0,02 bis 0,03 Proc. Schwefelsäure. Das specif. Gewicht desselben betrage 0,9950 bis 0,9960. Im Wild'schen Polaristrobometer erweise er sich als nur sehr schwach rechtsdrehend: 0,1 bis 0,3°.

Als **edler Rothwein** finde ein guter französischer Rothwein (Margaux, St. Estèphe, St. Julien etc.) von 0,9950 bis 0,9960 specif. Gewicht,



welcher in seiner Durchschnittszusammensetzung und in seinem optische Verhalten dem Weissweine entspricht, arzneiliche Verwendung.

Als Xereswein, Sherrywein (*Vinum Xerense*) benutze man eine guten spanischen Wein, welcher aus zuverlässiger Quelle bezogen is Die Zusammensetzung desselben entspreche etwa folgenden Menge verhältnissen: specif. Gewicht 0,994 bis 0,996; Alkohol 20 bis 21 Vol. Proc.; Extract 3,6 bis 3,8; Traubenzucker 1,5 bis 1,8; Glycerin 0,5 bi 0,6; Säure 0,43 bis 0,45; Asche 0,480 bis 0,500.

Nebenstehende Zusammenstellung, welche den Analysenverzeichnisse des vortrefflichen Werkes von J. König: „Die menschlichen Nah rungs- und Genussmittel" entnommen ist, mag die Zusammensetzun der gebräuchlichsten Weinsorten illustriren.

Aehnlich wie man den Wein aus dem Safte der Trauben herstellt, bereit man auch durch Gährung ein weinartiges Getränk — Obstwein — au dem Safte der Aepfel, der Birnen, der Johannisbeeren, der Stachelbeeren et Diese Obstweine, welche etwa 5 bis 6 Proc. Alkohol, 4 bis 5 Proc. Extract un 2 bis 5 Proc. Zucker enthalten, sind reich an Aepfelsäure und Essigsäure, ar dagegen an weinsauren Salzen.

Bier.

Als Bier bezeichnet man ein alkoholhaltiges noch in einem gewisse Stadium der Nachgährung befindliches Getränk, welches durch weinige Gäh rung aus Gerstenmalz, Hopfen und Wasser bereitet wird.

Die Hauptoperationen bei der Darstellung des Bieres sind folgende: 1. Da Malzen, d. h. die Bildung der fermentartigen Diastase durch das Keime der Gerste und das Unterbrechen des Keimungsprocesses durch Darren — Mal: 2. Das Maischen, d. h. die Ueberführung des Stärkemehls durch die gebildet Diastase in gährungsfähigen Zucker (Maltose) und in Dextrin (siehe S. 140 Zu diesem Behufe wird das zerkleinerte Malz mit Wasser von 60 bis 65° C. ar gerührt und bei dieser Temperatur so lange erhalten, bis die Verzuckerung de Stärke beendet ist. 3. Das Kochen der so erhaltenen Flüssigkeit — Würze – mit Hopfen, nach vorhergegangener Trennung der Treber. Der Hopfen verleih dem Biere die eigenthümliche Bitterkeit sowie das Aroma, und macht es gleich zeitig haltbarer. 4. Die Gährung der Bierwürze. Die gekochte und von der Hopfen getrennte Würze wird zu diesem Zwecke nach möglichst rascher Abkühlun auf den Kühlschiffen in die Gährbottiche gebracht und mit Hefe versetzt. Je nac der Temperatur und der Art der Hefe findet schnellere (Obergährung) ode langsamere Gährung (Untergährung) der Würze statt, und entsteht ein Bi von geringerer (obergähriges Bier) oder grösserer Haltbarkeit (untergä riges oder Lagerbier). Nach Beendigung der Hauptgährung wird das Bi geklärt und alsdann auf Fässer gefüllt, worin sich noch eine Nachgährung vo zieht, welche das Bier mit Kohlensäure sättigt und ihm die Eigenschaft d Schäumens verleiht.

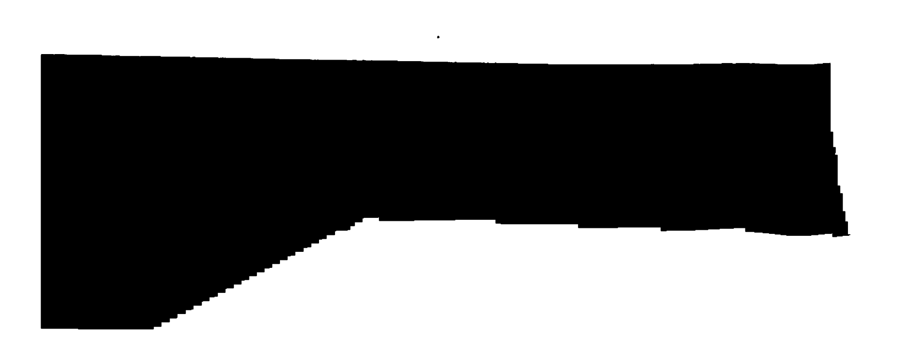
Die Bestandtheile des Bieres sind: Wasser, Aethylalkohol, Maltose, Dextr Eiweisskörper, Extractivstoffe, Bitterstoffe, harzige und fette Stoffe aus d Hopfen, Glycerin, Kohlensäure, geringe Mengen Bernsteinsäure, Milchsäu Essigsäure und Salze (besonders phosphorsaure Alkalien).

Die Zusammensetzung der verschiedenen Biere ist nach J. König: „I menschlichen Nahrungs- und Genussmittel", im Mittel folgende:



	Säure (Weinsäure)			Asche		
Mittel	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel
0,241	0,660	0,560	0,608	—	—	0,203
0,374	0,580	0,332	0,455	0,202	0,120	0,169
0,392	0,660	0,427	0,517	0,314	0,194	0,249
0,160	0,254	0,078	0,189	0,253	0,181	0,212
0,330	0,735	0,382	0,582	0,267	0,180	0,218
0,873	—	—	—	—	—	—
0,24	0,81	0,60	0,71	—	—	—
0,522	0,779	0,390	0,534	0,292	0,108	0,162
0,067	1,138	0,525	0,798	0,174	0,130	0,155
0,116	1,087	0,050	0,546	—	—	0,184
0,14	0,83	0,56	0,71	—	—	—
0,092	0,705	0,255	0,517	0,301	0,105	0,207
0,045	0,477	0,332	0,428	0,387	0,219	0,298
0,072	0,537	0,419	0,483	0,364	0,134	0,244
—	0,705	0,442	0,583	0,311	0,184	0,256
—	0,784	0,514	0,60	0,249	0,107	0,15
—	0,752	0,402	0,56	0,313	0,175	0,22
2,960	0,958	0,349	0,635	0,288	0,077	0,192
11,36	0,711	0,251	0,481	—	—	0,482
6,10	0,672	0,533	0,596	—	—	—
3,630	1,0425	0,276	0,674	0,743	0,057	0,214
2,75	—	—	0,389	—	—	0,311
—	—	—	—	—	—	—
—	0,750	0,372	0,589	0,431	0,174	0,229
11,90	—	—	0,339	—	—	—
12,71	—	—	—	—	—	—
1,66	0,500	0,435	0,464	0,567	0,380	0,479
3,00	0,61	0,37	0,48	0,428	0,345	0,386
2,79	0,616	0,309	0,439	0,350	0,237	0,278

ıner, Steinberger, Rüdesheimer, Geisenheimer, Rauenthaler, Hochheimer, heimer, Wiesbader. [4]) **Ahrweine**: Walportsheimer, Clevner Rebe, Ahr-lch. [7]) **Bergstrasse-Weine**: Postmeister Werle, Rottberger, Heckler, Oppenheimer, Ungsteiner, Forster Tramin, Edenkobener. [9]) **Franken-**





	Specif. Gewicht	Wasser Proc.	Kohlensäure-anhydrid Proc.	Alkohol Vol.-Proc.	Extract Proc.	Eiweissstoffe Proc.	Zucker Proc.	Dextrin und Gummi Proc.	Milchsäure Proc.	Glycerin Proc.	Asche Proc.	Phosphorsäure Proc.
Winterbier (Schankbier)	1,0142	91,81	0,228	3,206	4,988	0,811	0,442	2,924	0,116	0,202	0,200	0,066
Sommerbier (Lagerbier)	1,0159	90,71	0,218	3,679	5,612	0,491	0,872	4,390	0,128	0,218	0,223	0,070
Exportbier	1,0237	88,72	0,245	4,066	7,227	0,710	0,900	—	0,166	—	0,267	0,082
Porter und Ale .	1,0153	88,52	0,213	5,164	6,321	0,730	0,884	—	0,325	—	0,273	0,088

Die Bestimmungsmethoden, deren man sich bedient, um die Einzelbestandtheile des Bieres quantitativ zu ermitteln, gleichen im Allgemeinen denen, welche man zur Bestimmung der Weinbestandtheile benutzt (s. dort).

Die gute Beschaffenheit des Bieres ergiebt sich zum Theil durch die physikalischen Eigenschaften desselben, zum Theil durch das Verhältniss, in welchem seine Einzelbestandtheile zu einander stehen.

Normales Bier ist ein vollständig klares, durchsichtiges Liquidum von goldgelber bis dunkelbrauner Farbe. Dasselbe besitzt einen erfrischenden, würzigen, durchaus nicht säuerlichen Geschmack und ist frei von jedwedem sauren, hefeartigen oder irgendwie unangenehmen Geruche. Ein fremdartiger Geruch, ein nachhaltig bitterer, kratzender, unangenehmer Geschmack, ebenso eine unnatürliche Süssigkeit machen dasselbe verdächtig.

In Folge seines natürlichen Gehaltes an Kohlensäure liefert ein gutes Bier einen dichten, kleinblasigen, längere Zeit stehen bleibenden Schaum, wenn dasselbe in das Glas gegossen wird.

Ausser durch diese äusseren Kennzeichen documentirt sich ein gutes Bier durch seine normale Zusammensetzung, d. h. durch das richtige Verhältniss der Einzelbestandtheile (vergl. vorstehende Zusammenstellung), von denen man daher besonders den Alkohol, das Extract, das Glycerin, die Säure, die Eiweisskörper, die Asche und die Phosphorsäure zur weiteren Beurtheilung quantitativ zu bestimmen pflegt.

Alkohol. Die Bestimmung des Alkoholgehaltes im Biere geschieht durch Destillation von 200 bis 300 ccm desselben (vergl. S. 153 und 159). Ist zur Herstellung des Bieres an Stelle von Malz sogenanntes Malzsurrogat: Stärkezucker, Stärkesyrup, Kartoffelstärke, angewendet, so zeigt das Destillat bisweilen einen eigenartigen Fuselgeruch, bedingt durch Amylalkohol, welchen diese Surrogate bei der Vergährung in beträchtlicherer Menge liefern, als das Malz.

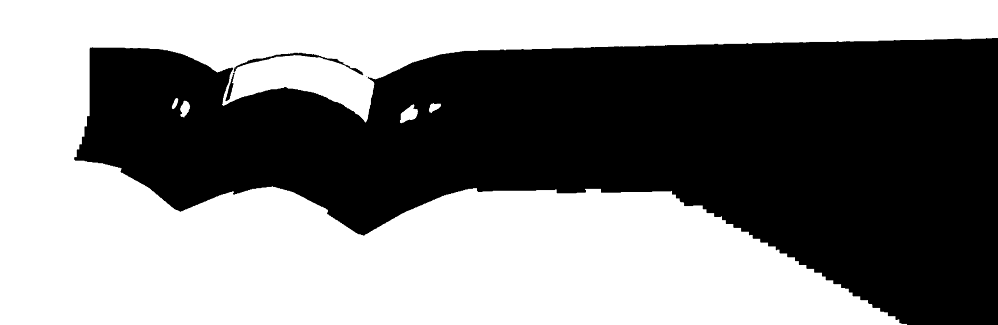
Extract. Die Bestimmung des Extractgehaltes im Biere geschieht direct durch Eindampfen von 10 bis 20 g desselben (vergl. S. 160). Indirect kann der Extractgehalt aus dem specif. Gewichte des von Alkohol befreiten Bieres ermittelt werden. Zu diesem Zwecke dampfe man 100 ccm Bier circa auf die Hälfte ein, verdünne den Rückstand nach dem Erkalten wieder auf das ursprüngliche Volum und bestimme hierin genau das specif. Gewicht.

Berechnung der Extractprocente aus dem specif. Gewichte des von Alkohol befreiten Bieres, nach Balling.

Specif. Gewicht bei 17,5° C.	Extract-procente	Specif. Gewicht bei 17,5° C.	Extract-procente	Specif. Gewicht bei 17,5° C.	Extract-procente
1,008	2,0	1,0184	4,6	1,0288	7,2
1,0088	2,2	1,0192	4,8	1,0296	7,4
1,0096	2,4	1,0200	5,0	1,0304	7,6
1,0104	2,6	1,0208	5,2	1,0312	7,8
1,0112	2,8	1,0216	5,4	1,0320	8,0
1,0120	3,0	1,0224	5,6	1,0328	8,2
1,0128	3,2	1,0232	5,8	1,0336	8,4
1,0136	3,4	1,0240	6,0	1,0344	8,6
1,0144	3,6	1,0248	6,2	1,0352	8,8
1,0152	3,8	1,0256	6,4	1,0360	9,0
1,0160	4,0	1,0264	6,6	1,0368	9,2
1,0168	4,2	1,0272	6,8	1,0376	9,4
1,0176	4,4	1,0280	7,0	1,0384	9,6

In normalen Bieren beträgt der Extractgehalt wenigstens um die Hälfte mehr als der Gehalt an Alkohol. Biere, welche mit Malzsurrogaten angefertigt sind, enthalten beträchtlich weniger Extract.

Glycerin. Ueber die Bestimmung des Glycerins s. S. 161. Dieselbe gelangt, unter Anwendung von 200 g Bier, wie die im Weine zur Ausführung. Der



Glyceringehalt schwankt in gehaltreichen Bieren zwischen 0,25 und 0,3 Proc.; er überschreitet $^1/_{25}$ des Extractgehaltes nicht.

Säure. Die freien Säuren des normalen Bieres bestehen, ausser Kohlensäure, im Wesentlichen aus Milchsäure und sehr kleinen Mengen von Essigsäure und Bernsteinsäure. Man pflegt dieselbe in Gestalt von Milchsäure: $C^3H^6O^3$, auszudrücken. Nach Griessmeyer überschreitet der Säuregehalt des von Kohlensäure befreiten Bieres in den Schankbieren nicht $^1/_{50}$, in den Lagerbieren nicht $^1/_{25}$ vom Extractgehalte. Die Menge der Essigsäure schwankt im unverdorbenen Biere zwischen 0,003 und 0,007 Proc. (über ihre Bestimmung s. unter Wein S. 162).

Zur Bestimmung des Säuregehaltes befreie man 100 ccm Bier durch Schütteln und mässiges Erwärmen von Kohlensäure und lasse alsdann soviel Normal-Barytwasser (s. I. anorg. Thl., S. 121) unter Umschwenken zufliessen, dass ein herausgenommener Tropfen empfindliches blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet. Die Berechnung (vergl. S. 162) geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(171)}{Ba(OH)^2} : \underset{(180)}{2\,C^3H^6O^3} = \text{verbrauchte Menge} : x.$$
$$Ba(OH)^2$$

Eiweisskörper. Die Menge der Eiweissstoffe schwankt im normalen Biere zwischen 0,5 und 0,8 Proc.; sie beträgt im Mittel 0,7 Proc. Die Bestimmung der Eiweissstoffe im Biere ist für die Bestimmung des Nährwerthes desselben und zur Entscheidung der Frage, ob zur Herstellung Malzsurrogate verwendet wurden oder nicht (letztere Biersorten enthalten beträchtlich weniger an Eiweissstoffen), von grosser Wichtigkeit.

Zur Bestimmung der Eiweissstoffe im Biere dampft man 50 g davon in einem sehr dünnwandigen Glasschälchen (einem sogenannten Hofmeister'schen Schälchen) zur Trockne ein, verreibt den Rückstand sammt dem Schälchen mit Natronkalk und bestimmt alsdann darin den Stickstoff, wie S. 11 erörtert wurde. Die so ermittelte Stickstoffmenge, multiplicirt mit 6,25, ergiebt alsdann die Menge der Eiweissstoffe.

Die Bestimmung der Asche und der Phosphorsäure im Biere entspricht der im Weine (s. S. 163). Die Aschenmenge normaler Biere beträgt 0,25 bis 0,35 Proc. Etwa der dritte Theil der Gesammtasche besteht je aus Phosphorsäure (P^2O^5) und Kali (K^2O). Biere, welche mit Malzsurrogaten (s. oben) bereitet wurden, enthalten beträchtlich weniger Phosphorsäure. Biere mit einem Zusatz von doppeltkohlensaurem Natrium, Pottasche, schwefligsaurem Calcium, Marmor, Borax, Borsäure, Chlornatrium etc. besitzen höheren Aschengehalt. Letztere, zur Conservirung, bezüglich zur Regenerirung des Bieres zugesetzten Stoffe, können leicht auf qualitativem Wege in der Asche nachgewiesen werden, wobei es von Wichtigkeit ist, dass normale Bierasche beim Uebergiessen mit Salzsäure kaum eine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zeigt.

Um einen Zusatz von schwefligsaurem Calcium oder einen Gehalt an schwefliger Säure im Biere (ebenso auch im Weine) direct nachzuweisen, säure man 100 bis 200 ccm Bier, welche sich in einem Kolben befinden, mit verdünnter Schwefelsäure an und verschliesse denselben lose mit einem Korke, an dem man einen Streifen Papier, welches mit jodsäurehaltigem Stärkekleister bestrichen ist, befestigt hat. Stellt man hierauf den Kolben einige Zeit bei mässiger Erwärmung bei Seite, so färbt sich der Papierstreifen allmälig blau, wenn das Bier schweflige Säure oder eines ihrer Salze enthielt (vergl. I. anorg. Thl., S. 142).

Ueber die Bestimmung des Zuckergehaltes im Biere s. unter Traubenzucker, über den Nachweis der Salicylsäure und fremden Bitterstoffe daselbst.

Die Menge des Dextrins und Gummis im Biere pflegt man gewöhnlich aus der Differenz zu ermitteln, d. h. man bestimmt die übrigen Bestandtheile des Bierextractes in Procenten und betrachtet das an 100 Fehlende als Dextrin + Gummi.

Kohlensäure. Schon die physikalische Beschaffenheit des Bieres — das starke Schäumen, der erfrischende Geschmack etc. — giebt meist genügenden Aufschluss über den Kohlensäuregehalt desselben. Will man den Kohlensäuregehalt des Bieres quantitativ ermitteln, so lasse man 50 bis 100 g frisch gezapftes Bier vorsichtig in einen Kolben fliessen, verschliesse denselben mit einem doppelt durchbohrten Korke und leite durch die eine Oeffnung mittelst eines bis auf den Boden des Kolbens reichenden Glasrohres einen kohlensäurefreien, durch eine Waschflasche mit starker Natronlauge geleiteten Luftstrom durch das Bier. Das entweichende Gas leite man alsdann in ein mit 100 ccm Normalbarytwasser gefülltes Horizontalrohr (vergl. I. anorg. Thl., S. 225 und 226), befördere das Austreiben der Kohlensäure durch gelindes Erwärmen des Bieres im Wasserbade und zeitweiliges Umschwenken desselben, ermittle dann durch Titration mit Normaloxalsäurelösung das unverändert gebliebene Baryumhydroxyd und berechne schliesslich aus der Differenz die Menge des Kohlensäureanhydrids (vergl. I. anorg. Thl., S. 225 und 226).

Kumys.

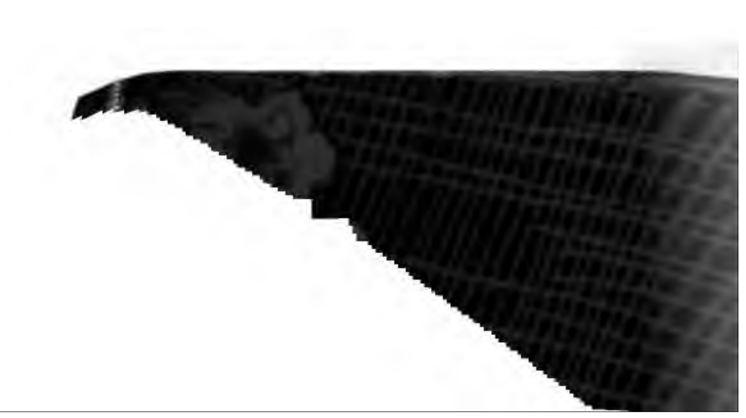
Der Kumys (Milchwein), welcher früher nur von den Tartaren und anderen nomadischen Völkerschaften Russlands und Asiens durch Gährung von Stutenmilch als Getränk bereitet wurde, findet gegenwärtig auch arzneiliche Anwendung. Zu letzterem Zwecke wird derselbe aus abgerahmter Kuhmilch, unter Zusatz von Milchzucker oder Traubenzucker, durch Gährung hergestellt.

Die mittlere Zusammensetzung des Kumys ist nach W. Fleischmann folgende:

	Wasser	Alkohol	Milchsäure	Zucker	Caseïn	Fett	Asche	Kohlensäureanhydrid
Aus Stutenmilch . .	91,53	1,85	1,01	1,25	1,91	1,27	0,29	0,88
Aus Kuhmilch . .	88,93	2,65	0,79	3,11	2,03	0,85	0,44	1,03

Die Processe der Gährung, der Fäulniss und der Verwesung organischer Stoffe.

Als Gährung bezeichnet man das Zerfallen organischer Verbindungen in einfachere unter der Einwirkung sogenannter Gährungserreger oder Fermente.



Je nach der Natur der durch Fermente zerfallenden organischen Körper unterscheidet man zwischen einer Gährung im engeren Sinne und einer Gährung im weiteren Sinne.

Unter Gährung im engeren Sinne versteht man das Zerfallen von Zucker oder von zuckerartigen, organischen Verbindungen unter der Einwirkung von Fermenten, wogegen man als Gährung im weiteren Sinne das Zerfallen organischer Körper überhaupt unter der Einwirkung von Fermenten bezeichnet.

Zu den Gährungsprocessen im engeren Sinne oder den eigentlichen Gährungsprocessen gehört die alkoholische oder weinige Gährung, die Milchsäuregährung, die Buttersäuregährung, die schleimige Gährung, zu den Gährungsprocessen im weiteren Sinne gehören die Processe der Fäulniss, der Verwesung, die Spaltung der Glycoside, die Umwandlung von Stärke durch Diastase etc.

Um den Process der Gährung hervorzurufen, ist es erforderlich, dass ausser verschiedenen anderen Bedingungen ein Gährungserreger, ein Ferment vorhanden sei. Als Fermente bezeichnet man stickstoffhaltige, häufig in Zersetzung begriffene, organische Körper, welche unter geeigneten Bedingungen befähigt sind, durch ihre blosse Gegenwart gewisse Umsetzungen anderer organischer Verbindungen zu bewirken, ohne selbst directen Antheil an diesen Zersetzungen zu nehmen. Die Fermente geben somit nur die Veranlassung zu Zersetzungen, ohne dass die Elemente derselben in die entstehenden Zersetzungsproducte eintreten.

Die Fermente zerfallen in zwei Gruppen: in organisirte oder geformte Fermente und in nicht organisirte oder ungeformte Fermente. Als organisirte oder geformte Fermente wirken Pilze oder andere niedere Organismen, als ungeformte Fermente dagegen in Wasser lösliche, sehr complicirt zusammengesetzte, leicht zersetzbare, organische Körper, wie z. B. Diastase, Emulsin, Ptyalin (Ferment des Speichels), die Fermente des Magensaftes, der Bauchspeicheldrüse etc.

Von den organisirten Fermenten genügen schon sehr kleine Mengen, um sehr grosse Quantitäten zersetzbarer Stoffe zu zerlegen, indem erstere während des durch sie veranlassten Gährungsprocesses sich mit grosser Schnelligkeit vermehren. Zu dieser Entwickelung und Vermehrung ist jedoch die Anwesenheit gewisser Nährstoffe erforderlich, namentlich die stickstoffhaltiger Körper und anorganischer Salze (Phosphate und Sulfate der Alkalimetalle).

Je nach dem Ursprunge zerfallen die organisirten Fermente weiter in pflanzliche und thierische. Zu den pflanzlichen Fermenten zählt die Hefe und andere Pilzarten, zu den thierischen Fermenten dagegen das Ferment der faulenden Albuminate (fauler Käse, faules Fleisch etc.).

Wird Zucker oder eine zuckerartige Substanz der Einwirkung eines organisirten Fermentes unterworfen, so ist die Art der Gährung und die

Natur der hierbei gebildeten Producte, je nach der Natur des Fermentes, eine verschiedene (vergl. unten).

Bei den ungeformten Fermenten findet während der Gährung keine Neubildung und keine Vermehrung derselben statt. Es kann daher eine gegebene Menge eines ungeformten Fermentes auch nur eine bestimmte Menge eines der Zersetzung oder der Umwandlung fähigen Körpers spalten oder verändern. Es kann somit z. B. eine gegebene Menge Diastase nur eine bestimmte Menge Stärke in Maltose und Dextrin umwandeln (s. S. 140), ebenso eine gegebene Menge Emulsin nur eine bestimmte Menge Amygdalin in Traubenzucker, Bittermandelöl und Blausäure zerlegen (s. dort).

Wie bereits erwähnt, tritt der Gährungsprocess nur unter bestimmten Bedingungen ein; dieselben sind: 1. Gährungsfähigkeit des zu spaltenden Körpers, 2. Gegenwart eines Fermentes, 3. Zutritt der atmosphärischen Luft, 4. Gegenwart von Wasser, 5. eine Temperatur, welche über 0° und unter 100° C. liegt (am geeignetsten zwischen 15 und 30° C.), 6. Abwesenheit gährungswidriger Stoffe, wie grösserer Mengen von Alkohol, Arsenigsäureanhydrid, Quecksilberchlorid, Carbolsäure, Salicylsäure etc.

Will man daher leicht zersetzbare Stoffe vor Gährung, Fäulniss oder Verwesung schützen, so muss man dieselben unter Bedingungen aufbewahren, unter denen Fermentwirkungen, selbst bei Gegenwart von Fermenten, nicht stattfinden können. Auf dem Innehalten letzterer Bedingungen basiren die Methoden der Conservirung von Nahrungsmitteln, von anatomischen Präparaten, von Holz etc. So conservirt man z. B. Nahrungsmittel, indem man dieselben stark abkühlt (sie in Eis verpackt), sie kocht, sie in hermetisch verschlossenen Blechdosen auf 100° erhitzt (Appert's Conservirungsmethode), sie trocknet, sie einsalzt oder einzuckert (ihnen Wasser entzieht), sie räuchert, sie mit Salpeter, Borsäure oder Salicylsäure einreibt etc. Um anatomische Präparate haltbar zu machen, bewahrt man sie in Alkohol auf oder in Lösungen von arseniger Säure, von Querksilberchlorid, von Chlorzink, von Carbolsäure etc. Mit ähnlichen antiseptischen Stoffen, imprägnirt man auch das Holz, um es vor Fäulniss zu schützen.

Alkoholische oder weinige Gährung.

Unter alkoholischer oder weiniger Gährung versteht man das Zerfallen von gährungsfähigem Zucker (Traubenzucker, Fruchtzucker, Maltose etc.) durch Einwirkung pflanzlicher Fermente in Aethylalkohol und Kohlensäureanhydrid, z. B.:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Aethylalkohol}}{2\,C^2H^5.OH} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2\,CO^2}$$



Neben letzteren beiden Hauptproducten entstehen bei der schen Gährung noch kleine Mengen von Glycerin, Bernsteins anderen Körpern — in Summa 5 bis 6 Proc. des vergohrenen Zu

Zur Erregung der alkoholischen Gährung ist der He (*Saccharomyces cerevisiae* oder *Torula erevisiae*) am geeignetsten, können auch andere Pilzarten (*Mucor*) unter besonderen Ums dieselbe hervorrufen. Ja sogar auch ohne Mitwirkung von Pilzen bei Luftabschluss in jeder lebenden Zelle alkoholische Gährung eint und in Folge dessen Alkohol und Kohlensäureanhydrid gebildet wer

Die Hefe ist ein niederer pflanzlicher Organismus, dessen Ke sich in der Atmosphäre und an der Oberfläche von Früchten etc. grosser Menge vorfinden. Gelangen die Hefekeime in Zuckerlösunge welche neben stickstoffhaltigen Substanzen anorganische Salze entha ten, so entwickeln sich dieselben bei Gegenwart von Sauerstoff durc Knospung oder Sprossung rasch zu kleinen, ovalen, oft rosenkranzartig an einander gereihten Zellen — Hefezellen —, deren Durchmesser etwa 0,008 bis 0,01 mm beträgt.

Man unterscheidet Oberhefe und Unterhefe. Erstere scheidet sich bei höherer Temperatur (18 bis 25° C.) und bei raschem Verlaufe der Gährung an der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit ab, letztere dagegen setzt sich bei niederer Temperatur (4° bis 10° C.) und bei langsamer Gährung am Grunde der gährenden Flüssigkeit ab. Beide Hefe-

Fig. 18.

Unterhefe
(500fache Vergrösserung).

Fig. 19.

Oberhefe
(500fache Vergrösserung).

arten unterscheiden sich sowohl in ihrem anatomischen Bau (s. Fig. 18 und 19), als auch in ihrer chemischen Zusammensetzung.

Die gewöhnliche Hefe enthält ausser den eigentlichen Hefezellen (Saccharomyceszellen) noch Zellen von *Penecillum glaucum*, welche wäh



rend der alkoholischen Gährung die Bildung kleiner Mengen von Milchsäure veranlassen.

Ueber die Ursache der gährungserregenden Kraft der Hefe, sowie über die Natur und den Verlauf des Processes der alkoholischen Gährung sind im Laufe der letzten Jahre verschiedene Theorien, besonders von Liebig, Pasteur, A. Mayer, Brefeld, Traube und Nägeli, aufgestellt worden — Gährungstheorien —, ohne dass man jedoch dadurch bis jetzt zu einer bündigen Erklärung der Gährungsvorgänge gelangt ist.

Milchsäuregährung.

Diese Art von Gährung tritt ein, wenn verdünnte Lösungen von Rohrzucker, Milchzucker oder Traubenzucker der Einwirkung eines Fermentes thierischen Ursprungs, wie von faulem Käse oder faulem Fleisch, bei einer Temperatur von 30 bis 35° C. ausgesetzt werden. Ein Molecül Zucker zerfällt hierbei in zwei Molecüle Milchsäure:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Milchsäure}}{2\,C^3H^6O^3}$$

Da die Milchsäuregährung aufhört, sobald eine gewisse Menge freier Milchsäure gebildet worden ist, so ist es erforderlich, um die Gährung zu unterhalten, dass man von Zeit zu Zeit die erzeugte Säure mit Zinkoxyd oder mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, oder dass man letztere Verbindungen dem zu vergährenden Gemische gleich anfänglich zusetzt.

Buttersäuregährung.

Die Buttersäuregährung ist als ein weiter vorgeschrittenes Stadium der Milchsäuregährung zu betrachten. Lässt man nämlich das bei der Milchsäuregährung erhaltene milchsaure Calcium längere Zeit mit dem in der Flüssigkeit vorhandenen Fermente in Berührung, so tritt eine weitere Zersetzung ein unter Entwickelung von Wasserstoff und Kohlensäureanhydrid und Bildung von buttersaurem und kohlensaurem Calcium:

$$\underset{\text{Milchsaures Calcium}}{2\,(C^3H^5O^3)^2Ca} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$= \underset{\text{Buttersaures Calcium}}{(C^4H^7O^2)^2Ca} + \underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{CaCO^3} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{3\,CO^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{8\,H}$$

Durch den Wasserstoff, welcher bei der Buttersäuregährung gebildet wird, werden durch Reduction kleine Mengen von Butylalkohol und von Mannit gebildet.



Schleimige Gährung.

Die schleimige Gährung tritt zuweilen unter nicht näher bekannten Bedingungen in zuckerhaltigen Pflanzensäften, wie z. B. dem Safte der Runkelrüben, auf. Dieselbe äussert sich dadurch, dass die betreffenden Säfte zunächst schleimig werden, dann sich aber unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff wieder verflüssigen. Als Gährungsproduct entsteht bei der schleimigen Gährung eine Gummiart, ferner Mannit, Milchsäure etc.

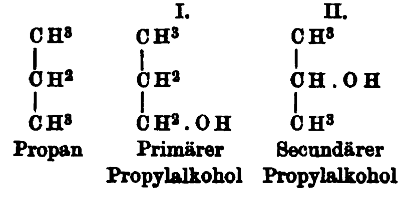
Fäulniss, Verwesung.

Als **Fäulniss** bezeichnet man ein Zerfallen besonders stickstoffhaltiger und schwefelhaltiger Körper (Eiweisskörper etc.) in einfachere Verbindungen unter dem Einflusse von Fermenten. Die bei der Fäulniss wirkenden Fermente sind Pilze und Bacterien, deren Keime sich in grosser Menge in der Atmosphäre finden. Letztere beginnen ihre zersetzende Wirkung auf die stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Bestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers unter Entwickelung eines eigenthümlichen, unangenehmen Fäulnissgeruches, sobald diese ihre Lebensthätigkeit beendet haben.

Der Process der **Verwesung** ist von dem der Fäulniss nicht scharf zu trennen. Man bezeichnet als Verwesung fäulnissartige Zersetzungsprocesse, bei welchen neben der Fermentwirkung von Pilzen und Bacterien noch eine gleichzeitige Oxydation durch den Sauerstoff der Luft stattfindet, während der Process der Fäulniss sich unter dem Einflusse jener Fermente, auch ohne Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, vollzieht. In Folge dieser doppelten Einwirkung zerfallen die verwesenden Körper in gasförmige, einfache, anorganische Verbindungen, besonders Kohlensäureanhydrid, Wasser und Ammoniak, welche in die Atmosphäre entweichen, während die nicht flüchtigen Mineralbestandtheile zurückbleiben.

Propylalkohole: $C^3H^7.OH$.

Von dem Alkohol $C^3H^7.OH$ sind theoretisch zwei Isomere möglich, welche sich beide von demselben Kohlenwasserstoff, dem Propan: C^3H^8, ableiten:



Beide Propylalkohole sind bekannt.

I. Der primäre Propylalkohol oder das Aethylcarbinol bildet sich in kleiner Menge neben Aethylalkohol und anderen Alkoholen dieser Reihe bei der alkoholischen Gährung. Zu seiner Darstellung wird das Fuselöl, in welchem der primäre Propylalkohol neben anderen, höher siedenden Alkoholen enthalten ist (vergl. S. 140), einer häufig wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Zweckmässig ist es, den zwischen 90 und 100° C. übergehenden Theil des Fuselöls durch Einwirkung von Brom und amorphem Phosphor in Bromüre überzuführen, diese durch fractionirte Destillation zu trennen und dann das bei 71 bis 72° C. siedende Propylbromür: C^3H^7Br, in Propylalkohol zu verwandeln (s. S. 129).

Der primäre Propylalkohol entsteht ferner bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Propionsäurealdehyd, Propionsäureanhydrid und Allylalkohol.

Der primäre Propylalkohol ist eine farblose, angenehm riechende, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit, welche bei 97,41° C. siedet und bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,8066 besitzt. Chlorcalcium und andere leicht lösliche Salze scheiden den Propylalkohol aus seiner wässerigen Lösung wieder ab.

II. Der secundäre Propylalkohol oder das Dimethylcarbinol, auch Isopropylalkohol genannt, entsteht bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (aus Wasser und Natriumamalgam) auf Aceton (s. dort).

Der secundäre Propylalkohol ist eine farblose, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit von 83 bis 84° C. Siedepunkt und von 0,791 specif. Gewicht bei 15° C.

Butylalkohole: $C^4H^9.OH$.

Von der Formel $C^4H^9.OH$ sind der Theorie nach vier Alkohole möglich, nämlich zwei primäre, ein secundärer und ein tertiärer, von denen je zwei sich von dem normalen Butan und dem Isobutan ableiten:

	I.	II.		III.	IV.
CH^3	CH^3	CH^3	$CH^3\ CH^3$	$CH^3\ CH^3$	$CH^3\ CH^3$
CH^2	CH^2	CH^2	CH	CH	$C.OH$
CH^2	CH^2	$CH.OH$	CH^3	$CH^2.OH$	CH^3
CH^3	$CH^2.OH$	CH^3			
Normales Butan	Primärer	Secundärer	Isobutan	Primärer	Tertiärer
	Normalbutylalkohol			Isobutylalkohol	

Diese vier Butylalkohole sind sämmtlich bekannt.

I. Der primäre Normalbutylalkohol (Propylcarbinol) entsteht bei der durch Spaltpilze (Bacilluspilze der Familie der Schyzomyceten) verursachten Gährung des Glycerins (s. dort) und des Mannits. Derselbe wird ferner gebildet bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf den Aldehyd, das Anhydrid und das Chlorid der normalen Buttersäure.

Der primäre Normalbutylalkohol ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser nicht mehr in jedem Verhältnisse mischt. Derselbe siedet bei 116,9° C. und besitzt bei 0° ein specif. Gewicht von 0,824.

II. Der secundäre Normalbutylalkohol (Aethylmethylcarbinol, Butylenhydrat) wird am leichtesten aus seinem Jodür durch Umwandlung desselben in den Essigäther und Zerlegung des letzteren durch Kalihydrat (s. S. 129) gewonnen. Das betreffende Jodür entsteht bei der Destillation des Erythrits: $C^4H^6(OH)^4$, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Der secundäre Normalbutylalkohol ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei 96 bis 98° C. siedet und bei 0° ein specif. Gewicht von 0,85 besitzt.

III. Der primäre Isobutylalkohol (Gährungsbutylalkohol, Isopropylcarbinol) ist in dem Fuselöle enthalten und wird daraus wie der Propylalkohol gewonnen (s. S. 174).

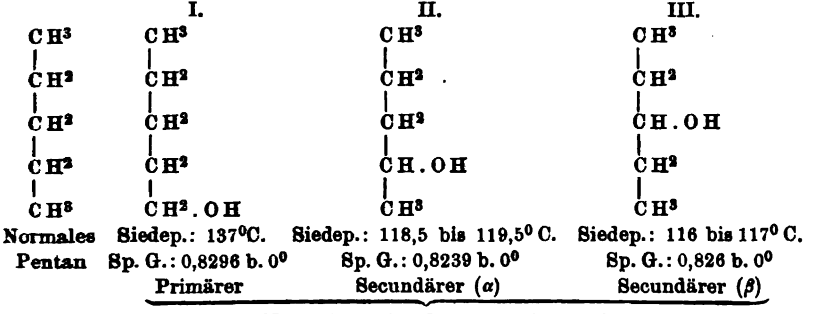
Der primäre Isobutylalkohol ist eine farblose, schwach fuselig riechende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,8003 bei 18° C. und dem Siedepunkte 108° C.

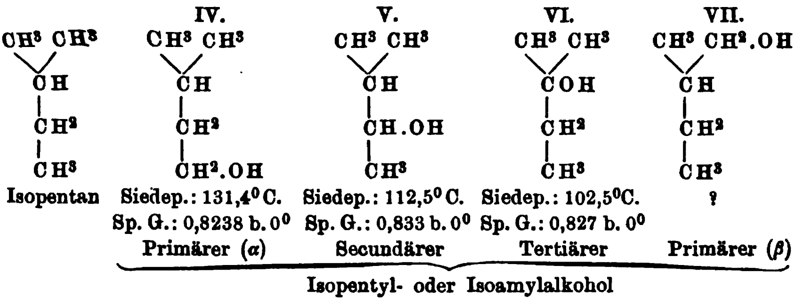
IV. Der tertiäre Isobutylalkohol (Trimethylcarbinol) ist in kleiner Menge in manchen Fuselölen enthalten. Künstlich wird derselbe am bequemsten erhalten durch Umwandlung von Isobutylalkohol in Isobutylen: C^4H^8, Leiten des letzteren in concentrirte Schwefelsäure und Zerlegen der so gebildeten Butylschwefelsäure: $C^4H^9HSO^4$, durch Destillation mit Wasser (vergl. auch S. 131).

Der tertiäre Isobutylalkohol bildet rhombische Prismen oder Tafeln, die bei 25 bis 25,5° C. schmelzen, bei 82,5 bis 83° C. sieden und bei 30° C. ein specif. Gewicht von 0,7788 besitzen.

Pentyl- oder Amylalkohole: $C^5H^{11}.OH$.

Von der Formel $C^5H^{11}.OH$ können der Theorie nach acht Alkohole existiren, nämlich vier primäre, drei secundäre und ein tertiärer, welche sich von den drei isomeren Pentanen in folgender Weise ableiten:





VIII.

$CH^3\ CH^3 > C < CH^3\ CH^3$ — Tetramethylmethan

$CH^3\ CH^3 > C < CH^3\ CH^2OH$ — Trimethyläthylalkohol ?

Von den vorstehenden Pentyl- oder Amylalkoholen sind bis jetzt nur sechs (Nr. I, II, III, IV, V und VI) mit Sicherheit bekannt.

Gährungsamylalkohol: $C^5H^{12}O$ oder $C^5H^{11}.OH$.

(C: 68,18; H: 13,64; O: 18,18.)

Syn.: *Alcohol amylicus*, Amylalkohol, Isoamylalkohol, Isopentylalkohol, Fuselöl.

Geschichtliches. Der Gährungsamylalkohol wurde im unreinen Zustande bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts (1785) von Scheele dargestellt. Seine Zusammensetzung lehrte jedoch erst Dumas (1834) kennen; Cahours zeigte 1839 die Aehnlichkeit des Amylalkohols mit dem Aethylalkohol, welche durch die späteren Untersuchungen von Dumas und Stas (1840) und von Anderen weiter nachgewiesen wurde.

Das optische Verhalten des Gährungsamylalkohols studirte zunächst Biot und später besonders Pasteur (1855).

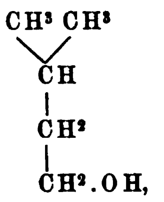
Der Gährungsamylalkohol bildet den Hauptbestandtheil der sogenannten Fuselöle, welche bei der Darstellung des Aethylalkohols als Nebenproduct gewonnen werden.

Zur Darstellung des Gährungsamylalkohols schüttelt man das rohe Fuselöl, welches gegen Ende der Rectification des aus Kartoffeln, Getreide, Melasse etc. gewonnenen Aethylalkohols als milchige Flüssigkeit übergeht, zur Entfernung des beigemengten Aethylalkohols zunächst mit Kochsalzlösung, entwässert alsdann das abgeschiedene Oel mittelst Chlorcalciums und unterwirft es schliesslich der fractionirten Destillation.

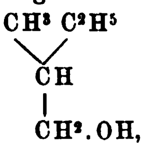
Eigenschaften. Der Gährungsamylalkohol ist ein farbloses, dünnflüssiges, das Licht stark brechendes, mit leuchtender, russender Flamme brennendes Liquidum von durchdringendem, unangenehm fuselartigem Geruche und brennendem Geschmacke. Eingeathmet, bewirken die Dämpfe desselben Hustenreiz, Kopfschmerz und Athmungsbeschwerden.

Der Gährungsamylalkohol siedet bei 130 bis 131° C. und besitzt bei 0° ein specif. Gewicht von 0,825, bei 15° C. von 0,8142. In Wasser ist er nur sehr wenig löslich, mit Alkohol und Aether aber in jedem Mengenverhältnisse mischbar.

Der durch fractionirte Destillation aus dem Fuselöle abgeschiedene Amylalkohol ist kein einheitliches Product. Je nach dem angewendeten Fuselöle dreht derselbe die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles bald schwächer, bald stärker nach links. Der *überwiegende Hauptbestandtheil* des Gährungsamylalkohols ist der *optisch inactive, primäre* α-*Isoamylalkohol* oder der *Isopropyl-Aethylalkohol* (d. h. Aethylalkohol: CH^3 | $CH^2.OH$, in dem ein Atom Wasserstoff durch Isopropyl: CH^3 CH^3 \/ CH, ersetzt ist) oder das *Isobutylcarbinol* (Alkohol IV. obiger Zusammenstellung):



welches bei 131,4° C. siedet und bei 0° ein specif. Gewicht von 0,8238 besitzt. Diesem inactiven Amylalkohole sind bald grössere, bald kleinere Mengen eines *optisch activen, linksdrehenden*, bis jetzt noch nicht rein dargestellten *Amylalkohols* beigemengt, welcher dem inactiven Isobutylcarbinol sehr ähnlich ist, jedoch eine andere Constitution besitzt. Derselbe ist vielleicht identisch mit dem *primären* β-*Isoamylalkohol* (Alkohol VII. obiger Zusammenstellung):



welcher als Methyläthyl-Aethylalkohol aufzufassen ist, d. h. als Aethylalkohol: CH^3 | $CH^2.OH$, in dem je ein Atom Wasserstoff durch Methyl: CH^3, und durch Aethyl: C^2H^5, ersetzt ist.

Der inactive Bestandtheil des Gährungsamylalkohols, das Isobutylcarbinol, liefert bei der Oxydation inactiven Valeriansäurealdehyd und inactive Valeriansäure (Isopropylessigsäure oder Isobutylameisensäure, s. dort), der active, linksdrehende Bestandtheil dagegen neben Kohlensäureanhydrid optisch active, rechtsdrehende Valeriansäure (vielleicht Aethylmethyl-Essigsäure, s. dort).

Bei längerem Erhitzen, oder bei der Destillation über festes Aetzkali verliert der Gährungsamylalkohol seine optische Activität, ohne jedoch dadurch eine bemerkbare chemische Veränderung zu erleiden.

Die vollständige Trennung des inactiven Amylalkohols von dem optisch activen Amylalkohole ist schwierig, und ist der letztere daher bis jetzt noch nicht rein dargestellt worden. Pasteur benutzte zu ihrer Scheidung die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze der daraus dargestellten Amylschwefelsäuren. Ausser jenem linksdrehenden Amylalkohole scheint in dem Gährungsamylalkohole auch noch eine geringe Menge eines rechtsdrehenden Amylalkohols vorhanden zu sein, ferner scheint derselbe zuweilen auch kleine Quantitäten von secundärem α-Normalpentylalkohol (Alkohol II. obiger Zusammenstellung) oder Methylpropylcarbinol zu enthalten.

Die aus dem Gährungsamylalkohol dargestellten Verbindungen, welche man gewöhnlich schlechtweg als Amylverbindungen bezeichnet, sind naturgemäss ebenfalls keine einheitlichen Körper, sondern Gemenge von Abkömmlingen der verschiedenen in dem Gährungsamylalkohol enthaltenen Amylalkohole.

Der Gährungsamylalkohol hat als Arzneimittel kaum eine Anwendung gefunden, dagegen wird derselbe benutzt zur Darstellung zusammengesetzter Amyläther (Fruchtessenzen) und der Valeriansäure, sowie zur Abscheidung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Analysen.

Das rohe Fuselöl dient häufig als Brennmaterial zu Beleuchtungszwecken.

Hexylalkohole: $C^6H^{13}.OH$.

(Caproylalkohole.)

Von den 17 theoretisch möglichen Hexylalkoholen (acht primäre, sechs secundäre, drei tertiäre) sind bis jetzt nur wenige näher bekannt.

Der primäre Normalhexylalkohol:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2.OH,$$

kommt als Buttersäureäther: $C^3H^7—CO.OC^6H^{13}$ (Siedep. 204 bis 206° C.) vor in dem ätherischen Oele von *Heracleum giganteum*, als Essigsäureäther: $CH^3—CO.OC^6H^{13}$ (Siedep. 168 bis 169° C.), in dem ätherischen Oele von *Heracleum sphondylium*. Durch Erhitzen mit concentrirter Aetzkalilösung kann der Hexylalkohol aus diesen Aethern abgeschieden und durch fractionirte Destillation gereinigt werden.

Farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von durchdringendem, angenehm aromatischem Geruche. Siedepunkt: 157 bis 158° C.; specif. Gewicht: 0,819 bei 23° C. Bei der Oxydation entsteht daraus normale Capronsäure: $C^6H^{12}O^2$.

In dem Weinfuselöle (s. S. 138) ist ebenfalls ein Hexylalkohol von nicht näher bekannter Constitution enthalten (Gährungshexylalkohol oder Gährungscaproylalkohol), welcher daraus durch fractionirte Destillation gewonnen werden kann.

Heptylalkohole: $C^7H^{15}.OH$.

(Oenanthalkohole.)

In der Formel $C^7H^{15}.OH$ existiren der Theorie nach 39 Alkohole, worunter allein 17 primäre. Nur wenige sind jedoch hiervon bis jetzt bekannt.

Ein primärer Heptylalkohol unbekannter Constitution findet sich als Oenanthalkohol in dem Weinfuselöle. Derselbe siedet bei 165° C.

Der primäre Normalheptylalkohol:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2-CH^2—CH^2.OH,$$

entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Oenanthol, den Aldehyd der Oenanthsäure, welcher bei der trocknen Destillation des Ricinusöles gebildet wird. Derselbe siedet bei 175,5° C. und besitzt bei 0° ein specif. Gewicht von 0,838.

Octylalkohole: $C^8H^{17}.OH$.

(Caprylalkohole.)

Die Zahl der theoretisch möglichen Alkohole $C^8H^{17}.OH$ beträgt 89.

Ein Octylalkohol nicht näher bekannter Constitution kommt in dem Weinfuselöle vor.

Der primäre Normaloctylalkohol:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2.OH,$$

findet sich als zusammengesetzter Aether in einigen ätherischen Oelen. So enthält das Oel der Früchte von *Pastinaca sativa* Buttersäure-Octyläther: $C^3H^7—CO.OC^8H^{17}$ (Siedep. 244 bis 245° C.); das Oel der Früchte von *Heracleum giganteum* neben Buttersäure-Hexyläther (s. oben) Essigsäure-Octyläther: $CH^3—CO.OC^8H^{17}$ (Siedep. 206 bis 208° C.); das Oel der Früchte von *Heracleum sphondylium* neben Essigsäure-Hexyläther (s. oben) freien Octylalkohol: $C^8H^{17}.OH$ (Siedep. 190 bis 192° C.), Essigsäure-Octyläther: $CH^3—CO.OC^8H^{17}$ (Siedep. 206 bis 208° C.), Capronsäure-Octyläther: $C^5H^{11}—CO.OC^8H^{17}$ (Siedep. 268 bis 271° C.) und Octyläther der Caprinsäure und Laurinsäure.

Der primäre Normaloctylalkohol ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 190 bis 192° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,830 bei 16° C.

Ein secundärer Normaloctylalkohol:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH.OH—CH^3,$$

wird gewonnen bei der Destillation von Ricinusöl mit Aetzkali.

Aromatisch, jedoch nicht angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 179,5° C. und dem specif. Gewichte 0,823 bei 19° C.

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Nonyl- oder Pelargylalkoholen: $C^9H^{19}.OH$, und Decatyl- oder Rutylalkoholen: $C^{10}H^{21}.OH$, ist bis jetzt nur je einer künstlich dargestellt worden.

Alkohole von den Formeln $C^{11}H^{23}.OH$: Undecylalkohole, $C^{12}H^{25}.OH$: Laurylalkohole, $C^{13}H^{27}.OH$: Cocylalkohole, $C^{14}H^{29}.OH$: Myrylalkohole, und $C^{15}H^{31}.OH$: Benylalkohole, sind bis jetzt nicht dargestellt worden.

Laurylalkohol: $C^{12}H^{25}.OH$ (Lethal) und Myrylalkohol: $C^{14}H^{29}.OH$ (Methal), sind in Gestalt von zusammengesetzten Aethern der Laurinsäure und Myristicinsäure in dem Wallrath enthalten (s. dort).

Cetylalkohol: $C^{16}H^{33}.OH$.

(Palmitylalkohol, Aethal.)

Der Cetylalkohol macht in Gestalt eines Aethers der Palmitinsäure, $C^{15}H^{31}—CO.OC^{16}H^{33}$ (Cetin oder Palmitinsäure-Cetyläther) den Hauptbestandtheil des Wallraths aus. Kleine Mengen des Palmitinsäure-Cetyläthers finden sich neben Stearinsäure-Cetyläther und anderen Stoffen in dem Bienenwachse.

Zur Darstellung des Cetylalkohols kocht man den Wallrath mit alkoholischer Kalilauge, wodurch derselbe in palmitinsaures Kalium und Cetylalkohol verwandelt wird:

$$C^{15}H^{31}—CO.OC^{16}H^{33} + KOH = C^{15}H^{31}—CO.OK + C^{16}H^{33}.OH$$

Palmitinsäure-Cetyläther	Kalium-hydroxyd	Palmitinsaures Kalium	Cetylalkohol

Nach der Verdünnung mit Wasser, worin das palmitinsaure Kalium löslich, der Cetylalkohol aber unlöslich ist, wird der abgeschiedene Alkohol durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Alkohol gereinigt.

Der Cetylalkohol bildet weisse, glänzende, in Wasser unlösliche, geruch- und geschmacklose Blättchen, welche bei 49,5° schmelzen und bei etwa 400° fast ohne Zersetzung sieden. Bei der Oxydation geht der Cetylalkohol in Palmitinsäurealdehyd: $C^{15}H^{31}—COH$, und in Palmitinsäure: $C^{15}H^{31}—CO.OH$, über. Letztere Säure wird auch gebildet beim Erhitzen eines Gemisches aus 1 Thl. Cetylalkohol und 6 Thln. Natronkalk auf 220° C.:

$$C^{16}H^{33}.OH + NaOH = 4H + C^{16}H^{31}NaO^2$$

Cetylalkohol	Natrium-hydroxyd	Wasserstoff	Palmitinsaures Natrium

Alkohole der Formel $C^{17}H^{35}.OH$ sind bis jetzt nicht bekannt. Ein Alkohol der Formel $C^{18}H^{37}.OH$: Stearylalkohol oder Stethal findet sich als zusammengesetzter Aether der Stearinsäure im Wallrath und in dem Fett der Kokkelskörner.

Von den kohlenstoffreicheren Gliedern der Alkoholreihe $C^nH^{2n+1}.OH$ sind vorläufig nur zwei bekannt, der Cerylalkohol: $C^{27}H^{55}.OH$, und der Melissylalkohol: $C^{30}H^{61}.OH$.

Cerylalkohol: $C^{27}H^{55}.OH$.

(Cerotylalkohol.)

Der Cerylalkohol bildet als Cerotinsäure-Ceryläther: $C^{26}H^{53}—CO.OC^{27}H^{55}$, den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses, welches durch die Thätigkeit einer Coccusart an den jungen Trieben von *Fraxinus chinensis* abgesondert wird. Auch in dem Opiumwachs ist ein Aether des Cerylalkohols, der Palmitinsäure-Ceryläther: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{27}H^{55}$, enthalten.

Der Cerylalkohol wird aus dem chinesischen Wachse ebenso dargestellt, wie der Cetylalkohol aus dem Wallrathe (s. oben).

Der Cerylalkohol ist eine wachsartige, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol schwer lösliche Masse, welche bei 79° C. schmilzt. Bei der Oxydation oder beim Erhitzen mit Natronkalk geht derselbe in Cerotinsäure: $C^{27}H^{54}O^2$, über.

Melissylalkohol: $C^{30}H^{61}.OH$.

(Miricylalkohol.)

Der Melissylalkohol kommt als zusammengesetzter Aether in einigen Wachsarten vor. So besteht z. B. der in heissem Alkohol unlösliche Theil des Bienenwachses, das **Myricin**, aus Palmitinsäure-Melissyläther: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{30}H^{61}$, gemengt mit Stearinsäure-Melissyläther: $C^{17}H^{35}—CO.OC^{30}H^{61}$, ferner das Carnaubawachs (Wachs von *Copernicia cerifera*) aus Cerotinsäure-Melissyläther: $C^{26}H^{53}—CO.OC^{30}H^{61}$, freier Cerotinsäure: $C^{27}H^{54}O^2$, und Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^2$.

Der Melissylalkohol wird aus seinen Aethern (Myricin) ebenso dargestellt, wie der Cerylalkohol aus dem Wallrath.

Der Melissylalkohol bildet weisse, glänzende, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol schwer lösliche, nadelförmige Krystalle, welche bei 85° C. schmelzen. Bei der Oxydation und bei dem Erhitzen mit Natronkalk geht der Melissylalkohol in Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^2$, über.

---

2. Zweiatomige Alkohole $C^nH^{2n}(OH)^2$.

Die zweiatomigen Alkohole oder die sogenannten **Glycole**, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz **zweier** Wasserstoffatome durch Hydroxyl: OH, ableiten, entsprechen in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^nH^{2n+2}O^2$ oder $C^nH^{2n}(OH)^2$. Die beiden Hydroxylgruppen, welche in den zweiatomigen Alkoholen enthalten sind, sind stets an **zwei verschiedene Kohlenstoffatome** gebunden. Zweiatomige Alkohole, welche die beiden Hydroxylgruppen an **ein** Kohlenstoffatom gebunden enthalten, scheinen nicht existenzfähig zu sein. So ist von den beiden Glycolen, die sich der Theorie nach von dem Aethan ableiten:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3 \\ \text{Aethan} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{I.} \\ CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{II.} \\ CH^3 \\ | \\ CH{<}^{OH}_{OH} \end{array}$$

Aethylenglycole

nur das erstere (I) isolirbar, wogegen das zweite (II) bei dem Versuche, es darzustellen, sofort unter Wasserabspaltung in Acetaldehyd übergeht.

Das Anfangsglied der Reihe der Glycole muss daher zwei Atome Kohlenstoff enthalten. Ein Methylenglycol: $CH^2(OH)^2$, existirt nicht.

Je nach der Stellung, welche die beiden Hydroxylgruppen zu den in den Glycolen enthaltenen Kohlenstoffatomen einnehmen, unterscheidet man, ähnlich wie bei den einatomigen Alkoholen (vergl. S. 125 u. f.), zwischen primären, secundären und tertiären Glycolen. Nimmt die eine der beiden Hydroxylgruppen eine primäre, die andere dagegen eine secundäre oder tertiäre Stellung ein, so bezeichnet man ein solches Glycol als ein primär-secundäres, bezüglich primär-tertiäres, z. B.:

<table>
<tr><td>$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$</td><td>$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$</td><td>$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$</td><td>$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$</td><td>$\begin{array}{c} CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C.OH \\ | \\ C.OH \\ \diagup\ \diagdown \\ CH^3\ CH^3 \end{array}$</td><td>$\begin{array}{c} CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$</td></tr>
<tr><td>Primäres</td><td>Primär-secundäres</td><td>Secundäres</td><td>Primär-secundäres</td><td>Tertiäres</td><td>Primär-tertiäres</td></tr>
<tr><td colspan="6">Glycol</td></tr>
</table>

Die primären Glycole liefern bei der Oxydation zunächst eine einbasische und zweiatomige Säure, eine sogenannte Alkoholsäure (s. dort), welche bei weiterer Oxydation in eine zweibasische organische Säure übergeht, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylenglycol}}{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2O} = \underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2O} = \underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Auch einzelne der primär-secundären Glycole liefern bei vorsichtiger Oxydation zunächst einbasische und zweiatomige Alkoholsäuren, die ihrerseits jedoch bei der weiteren Einwirkung von Sauerstoff in Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte zerfallen, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + 2O = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + H^2O$$

Propylenglycol Sauerstoff Milchsäure Wasser

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + O = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Milchsäure Sauerstoff Essigsäure Ameisensäure

Die kohlenstoffreicheren primär-secundären Glycole, ebenso wie die secundären, tertiären und primär-tertiären Glycole überhaupt, zerfallen bei der Oxydation leicht in Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte.

Bildung und Darstellung der Glycole. Die Glycole scheinen in der Natur nicht fertig gebildet vorzukommen. Behufs künstlicher Darstellung geht man gewöhnlich von den Dihalogensubstitutionsproducten der Ethane aus, indem man dieselben durch Einwirkung von essigsaurem Silber in die entsprechenden Essigsäureäther verwandelt und letztere alsdann mittelst Kaliumhydroxyds in Glycole überführt, z. B.:

$$C^2H^4Br^2 + 2\,C^2H^3AgO^2 = C^2H^4(C^2H^3O^2)^2 + 2\,AgBr$$

β-Dibromäthan — Essigsaures Silber — Essigsäure-Aethylenäther — Bromsilber

$$C^2H^4(C^2H^3O^2)^2 + 2\,KOH = C^2H^4(OH)^2 + 2\,C^2H^3KO^2$$

Essigsäure-Aethylenäther — Kaliumhydroxyd — Aethylenglycol — Essigsaures Kalium

Von den zweiatomigen Alkoholen oder den Glycolen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ableiten, sind verhältnissmässig nur sehr wenige bekannt, obschon die Zahl der theoretisch möglichen Glycole noch eine ungleich grössere ist als die der einatomigen Alkohole.

Es sind bis jetzt dargestellt:

Kohlenwasserstoffe		Glycole	
CH^4	. . . Methan	—	
C^2H^6	. . . Aethan	$C^2H^4(OH)^2$	. . . . Aethylenglycol
C^3H^8	. . . Propan	$C^3H^6(OH)^2$	. . . . Propylenglycole
C^4H^{10}	. . . Butan	$C^4H^8(OH)^2$	. . . . Butylenglycole
C^5H^{12}	. . . Pentan	$C^5H^{10}(OH)^2$	. . . Amylenglycole
C^6H^{14}	. . . Hexan	$C^6H^{12}(OH)^2$	. . . Hexylenglycole
C^7H^{16}	. . . Heptan	—	
C^8H^{18}	. . . Octan	$C^8H^{16}(OH)^2$	. . . Octylenglycole

Die Glycole sind meist syrupdicke, unzersetzt destillirbare, süss schmeckende Flüssigkeiten, welche leicht in Alkohol und meist auch in Aether löslich sind. Auch in Wasser lösen sich die Glycole und zwar

bis zu viel höherem Kohlenstoffgehalt hinauf, als dies bei den einatomigen Alkoholen der Fall ist.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas gehen die Glycole in sogenannte Chlorhydrine (Monohydratchlorüre) über, indem die eine der beiden Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt wird, z. B.:

$$C^2H^4(OH)^2 + HCl = C^2H^4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + H^2O$$

Aethylenglycol — Chlorwasserstoff — Aethylenchlorhydrin — Wasser

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid können die Chlorhydrine leicht in Dichlorsubstitutionsproducte der Ethane verwandelt werden, z. B.:

$$C^2H^4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + PCl^5 = C^2H^4Cl^2 + POCl^3 + HCl$$

Aethylenchlorhydrin — Phosphorpentachlorid — β-Dichloräthan — Phosphoroxychlorid — Chlorwasserstoff

Kaliumhydroxyd führt die Chlorhydrine in die Oxyde der zweiwerthigen Alkoholradicale (Alkylene), die sogenannten Glycoläther über, z. B.:

$$C^2H^4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + KOH = C^2H^4O + KCl + H^2O$$

Aethylenchlorhydrin — Kaliumhydroxyd — Aethylenoxyd — Chlorkalium — Wasser

Die Glycole finden bis jetzt keinerlei praktische Verwendung.

Das Aethylenglycol: $C^2H^4(OH)^2$, welches von den Glycolen am genauesten untersucht ist, bildet eine farblose, kaum riechende Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Syrups, welche gleichzeitig süsslich und alkoholisch schmeckt. In Wasser und in Alkohol ist das Aethylenglycol in jedem Mengenverhältnisse löslich, weniger löslich ist es in Aether. Dasselbe siedet bei 197 bis 197,5° C. und besitzt bei 0° ein specif. Gewicht von 1,125.

Natrium führt das Aethylenglycol je nach der Temperatur in Mono-, bezüglich Dinatriumglycol: $C^2H^4\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}$, $C^2H^4(ONa)^2$, über. Chlorwasserstoff bildet Aethylenchlorhydrin: $C^2H^4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$ (vergl. oben). Bei der Oxydation liefert das Aethylenglycol Glycolsäure: $\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$, und als Endproduct Oxalsäure: $\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$. Als Zwischenproducte treten hierbei noch Glyoxal: $\begin{matrix}COH\\|\\COH\end{matrix}$, und Glyoxylsäure: $\begin{matrix}COH\\|\\CO.OH\end{matrix}$, auf.

Wird das Aethylenglycol im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, so wird es unter Austritt von Wasser in Polyäthylenalkohole (Di-, Tri-, Tetra-, Hexaäthylenalkohole) verwandelt: $O<\begin{matrix}C^2H^4.OH\\C^2H^4.OH\end{matrix}$ Diäthylenalkohol; $\begin{matrix}O<\begin{matrix}C^2H^4.O\\C^2H^4\end{matrix}\\O<C^2H^4.OH\end{matrix}$ Triäthylenalkohol etc.

3. Dreiatomige Alkohole: $C^nH^{2n-1}(OH)^3$.

Von den dreiatomigen Alkoholen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz dreier Wasserstoffatome durch Hydroxyl: OH, ableiten, ist bis jetzt nur einer näher untersucht, nämlich das Glycerin: $C^3H^5(OH)^3$, welches aufzufassen ist als Propan: C^3H^8, in dem drei Atome Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt sind.

$$\text{Glycerin: } C^3H^5(OH)^3 \text{ oder } \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}.$$

(C: 39,13; H: 8,70; O: 52,17.)

Syn.: *Glycerinum*, Glycerinoxydhydrat, Lipyloxydhydrat, Oelsüss, Scheele'sches Süss.

Geschichtliches. Das Glycerin wurde im Jahre 1799 von Scheele bei der Bereitung des Bleipflasters entdeckt und als Oelsüss bezeichnet. Den Namen Glycerin (von γλυκύς, süss) erhielt das Oelsüss durch Chevreul, welcher sich eingehend mit dem Studium der Fette beschäftigte. Später ist das Glycerin von Pelouze, Redtenbacher, Berthelot, Reboul, Wurtz und Anderen näher untersucht worden.

Die Entdeckung des Glycerins im Weine ist das Verdienst von Pasteur (1858).

Vorkommen. Das Glycerin findet sich in der Natur nicht im freien Zustande. In Verbindung mit den Säuren der Fettsäure- und Oelsäurereihe bildet das Glycerin, in Gestalt zusammengesetzter Aether, die natürlichen Fette des Pflanzen- und Thierreichs (s. dort). In geringer Menge entsteht das Glycerin bei der alkoholischen Gährung, und kommt daher als normaler Bestandtheil im Wein, im Bier und in anderen vergohrenen, alkoholhaltigen Getränken vor.

Bildung und Darstellung. Zur Darstellung des Glycerins dienen ausschliesslich die pflanzlichen und thierischen Fette, welche bei der Behandlung mit Kalium- oder Natriumhydroxyd, oder mit Bleioxyd, oder mit gespannten Wasserdämpfen einestheils in Glycerin, anderentheils in Fett- und Oelsäuren, bezüglich deren Salze, zerlegt werden.

Künstlich kann das Glycerin in einer ähnlichen Weise dargestellt werden, wie die ein- und zweiatomigen Alkohole. Zu diesem Behufe

führt man das **Tribrompropan** oder **Glyceryltribromid**: $C^3H^5Br^3$ (dargestellt durch directe Vereinigung von Allylbromid: C^3H^5Br, mit Brom) durch Erhitzen mit essigsaurem Silber zunächst in Essigsäure-Glycerinäther: $C^3H^5(O.C^2H^3O)^3$, über und scheidet alsdann daraus das Glycerin mittelst Kaliumhydroxyd ab:

$$C^3H^5Br^3 + 3\,C^2H^3AgO^2 = C^3H^5(O.C^2H^3O)^3 + 3\,AgBr$$

Tribrompropan — Essigsaures Silber — Essigsäure-Glycerinäther — Bromsilber

$$C^3H^5(O.C^2H^3O)^3 + 3\,KOH = C^3H^5(OH)^3 + 3\,C^2H^3KO^2$$

Essigsäure-Glycerinäther — Kaliumhydroxyd — Glycerin — Essigsaures Kalium

Die Hauptmenge des im Handel befindlichen Glycerins wird als Nebenproduct der Stearinkerzenfabrikation gewonnen.

Um den Talg oder das Palmöl (ein talgartiges Fett der Früchte von *Elaïis guineensis*), welche zu diesem Zwecke besonders Verwendung finden, in Glycerin und in Fettsäuren (Stearin-, Palmitin- und Oelsäure) zu zerlegen, erhitzt man dieselben in Destillirblasen mittelst überhitzten Wasserdampfes auf eine Temperatur von 288 bis 315° C. Durch die vereinte Einwirkung des Wasserdampfes und der hohen Temperatur werden die Glycerinäther, aus welchen der Talg und das Palmöl bestehen, einestheils in Glycerin, anderentheils in freie Fettsäuren gespalten und beide Producte mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, z. B.:

$$C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3 + 3\,H^2O = C^3H^5(OH)^3 + 3\,C^{18}H^{36}O^2$$

Stearinsäure-Glycerinäther — Wasser — Glycerin — Stearinsäure

Das auf diese Weise erhaltene Destillat besteht aus wasserhaltigem Glycerin, auf welchem die gebildeten Fettsäuren als feste Masse schwimmen. Letztere findet nach dem Auspressen directe Verwendung zur Kerzenfabrikation, wogegen das wasserhaltige Glycerin durch Eindampfen concentrirt und dann weiter gereinigt wird.

Die Zerlegung der Fette in Glycerin und Fettsäuren — **Verseifung** — findet zum Zwecke der Kerzen- und Glycerinfabrikation nicht allein durch gespannten Wasserdampf statt, sondern geschieht häufig unter Mitwirkung von Aetzkalk — **Kalkverseifung** —, oder von Schwefelsäure — **Schwefelsäureverseifung** —.

Zur Kalkverseifung werden die zu zerlegenden Fette mit Kalkmilch versetzt (aus 2 bis 4 Proc. Aetzkalk bereitet) und das Gemisch, welches sich in einem verschlossenen Kessel — **Autoklaven** — befindet, alsdann der Einwirkung von Wasserdampf von 182° C. (= 10 Atmosphären Druck) ausgesetzt. Auf diese Weise resultirt eine etwas kalkhaltige, wässerige Glycerinlösung, auf welcher die Fettsäuren im freien Zustande, gemengt mit kleinen Mengen ihrer Calciumverbindungen — **Kalkseifen** — schwimmen.

Um Talg etc. mittelst der Schwefelsäureverseifung zu zerlegen, erhitzt man denselben auf 120° C., fügt 6 Proc. concentrirte Schwefelsäure zu, verdünnt nach zwei Minuten mit kochendem Wasser und unterwirft schliesslich die Masse der Destillation mittelst überhitzter Wasserdämpfe.

Nicht unbeträchtliche Mengen von Rohglycerin liefern ferner die bei der Seifenfabrikation gewonnenen Unterlaugen (s. dort), welche zu diesem Zwecke durch Eindampfen concentrirt und durch Auskrystallisirenlassen möglichst von gelösten Salzen befreit werden.

Die Reinigung des auf die eine oder die andere Weise gewonnenen Rohglycerins [1]) ist eine verschiedene, je nach dem Grade der Reinheit, welchen das zu erzielende Product als raffinirtes, destillirtes oder krystallisirtes Glycerin erhalten soll.

Behufs Gewinnung von raffinirtem oder gereinigtem Glycerin (*Glycerinum depuratum*) entfernt man die in dem Rohglycerin enthaltenen Salze möglichst durch Ausfällen auf chemischem Wege (Schwefelsäure durch kohlensaures Baryum, Kalk durch Oxalsäure etc.), entfärbt alsdann mittelst Knochenkohle und concentrirt schliesslich im Vacuum.

Zur Darstellung von destillirtem oder reinem Glycerin (*Glycerinum purum*) wird das Rohglycerin zunächst bei möglichst niedriger Temperatur bis zum specif. Gewichte 1,15 eingedampft, alsdann mittelst eines durchstreichenden Dampfstromes so lange auf 100 bis 110° erhitzt, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr sauer reagiren und schliesslich unter fortwährendem Einleiten gespannter Wasserdämpfe bei 175 bis 180° C. der Destillation unterworfen. Das mit den Wasserdämpfen überdestillirende Glycerin wird hierauf in einem System von Condensatoren, welche je mit schlechten Wärmeleitern umgeben sind, durch fractionirte Abkühlung verdichtet. Hierdurch gelingt es, in dem ersten Condensator nahezu wasserfreies Glycerin zu verdichten, während sich in dem folgenden nur Wasser mit wenig Glycerin und schliesslich beinahe reines Wasser ansammelt.

Besitzt das auf diese Weise gewonnene Glycerin noch nicht genügende Reinheit, so wird es in gleicher Weise einer nochmaligen Rectification unterworfen.

Das reinste Glycerin des Handels wird durch Krystallisation des bereits durch Destillation gereinigten Productes gewonnen (*Glycerinum crystallisatum s. purissimum*). Um das Glycerin in den krystallisirten Zustand überzuführen, versetzt man das in Blechgefässen befindliche, möglichst wasserfreie Product bei 0° mit einer Spur krystallisirten Glycerins und überlässt es einige Zeit der Ruhe. Je nach der Concentration und der Reinheit des angewendeten Glycerins erstarrt allmälig die ganze Menge desselben oder nur ein Theil davon. Findet keine weitere Vermehrung der Glycerinkrystalle statt, so werden dieselben aus den Krystallisationsgefässen herausgenommen, zerkleinert, alsdann mittelst der Centrifuge abgeschleudert und schliesslich geschmolzen.

Eigenschaften. Das Glycerin bildet einen farblosen, geruchlosen, dickflüssigen Syrup von rein süssem Geschmacke. Bei rascher Abkühlung krystallisirt das Glycerin nicht, sondern bildet selbst bei — 40° C. nur eine gummiartige Masse. Lässt man es dagegen in genügend entwässertem Zustande längere Zeit bei 0° stehen, so setzt es unter Umständen, die sich nicht immer beliebig hervorrufen lassen, Krystalle ab, welche ihrerseits dann im Stande sind, grössere Mengen von Glycerin bei 0° zur Krystallisation zu bringen (vergl. oben). Die Glycerinkrystalle gehören dem rhombischen Systeme an. An der Luft ziehen dieselben mit grosser Begierde Wasser an und schmelzen allmälig in Folge dessen. Erwärmt, schmelzen die Glycerinkrystalle bei 20 bis 21° und liefern ein flüssiges Glycerin vom specif. Gewichte 1,262. Im feuch-

---

[1]) Das Rohglycerin bildet je nach der Concentration ein mehr oder minder dickflüssiges, gelb bis braun gefärbtes Liquidum, welches wechselnde Mengen anorganischer Salze, Fett, Fettsäuren etc. enthält.

ten Zustande liegt der Schmelzpunkt der Glycerinkrystalle wesentlich niedriger.

Das specif. Gewicht des flüssigen, gewöhnlichen Glycerins beträgt bei 10° C. 1,270, bei 15° C. 1,267, bei 20° C. 1,264. Der Siedepunkt des Glycerins liegt bei 290° C.; trotzdem verdampft es schon bei 100° C. und selbst noch niedrigeren Temperaturen in merklicher Menge. In offenen Gefässen erhitzt, fängt das wasserfreie Glycerin etwa bei 150° C. Feuer und verbrennt mit blauer, nur wenig leuchtender Flamme.

Im luftleeren oder im luftverdünnten Raume ist das Glycerin unzersetzt destillirbar, im lufterfüllten Raume findet dagegen theilweise Zersetzung statt unter Bildung von Acrolein: C^3H^4O, und Polyglycerinen. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich das Glycerin leicht und ohne Zersetzung, namentlich wenn dieselben im gespannten Zustande zur Anwendung kommen.

Mit Wasser und mit Alkohol mischt sich das Glycerin in jedem Mengenverhältnisse, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumbenzin etc. ist es dagegen nicht löslich. Das Lösungsvermögen des Glycerins ist im Allgemeinen dem des Wassers ähnlich. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt es, namentlich im wasserfreien Zustande, jedoch nur sehr langsam als Lösungsmittel, etwas rascher bei längerem Erwärmen mit den zu lösenden Körpern. Derartige in der Wärme gesättigte Glycerinlösungen enthalten nach dem Abkühlen von einzelnen Salzen häufig grössere Mengen in Lösung, als von Wasser bei der gleichen Temperatur davon aufgenommen wird.

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit dem Glycerin unter starker Erwärmung und Bildung der einbasischen, leicht zersetzlichen Glycerinschwefelsäure: $C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\ O.SO^3H\end{cases}$.

Salpetersäure führt, je nach der Concentration und den obwaltenden Bedingungen das Glycerin in Glycerinsäure: $\begin{array}{l}CH^2.OH\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CO.OH\end{array}$, oder in Salpetersäure-Glycerinäther (Nitroglycerin): $C^3H^5(O.NO^2)^3$, über.

Die einbasische, dreiatomige Glycerinsäure wird gebildet, wenn das mit einem gleichen Volum Wasser verdünnte Glycerin mit dem doppelten Volume Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,3 geschichtet und einige Tage der Ruhe überlassen wird. Aus ihrem Bleisalze abgeschieden, bildet die Glycerinsäure einen farblosen, dicken Syrup, aus dem sich erst nach langer Zeit Krystalle ausscheiden.

Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Salpetersäure-Glycerinäthers (Nitroglycerins) s. dort.

Behandelt man das Glycerin mit Chlorwasserstoff, so werden je nach den obwaltenden Bedingungen ein oder zwei Hydroxylgruppen durch

Chlor ersetzt und Glycerinmonochlorhydrin: $C^3H^5\begin{cases}Cl\\OH\\OH\end{cases}$ (Siedepunkt: 227° C.) und Glycerindichlorhydrin: $C^3H^5\begin{cases}Cl\\OH\\Cl\end{cases}$ (Siedepunkt: 174° C.) gebildet. Kaliumhydroxyd verwandelt beide Chlorhydrine in Epichlorhydrin: $\begin{matrix}CH^2\\|\\CH\\|\\CH^2Cl\end{matrix}\Big>O$ (Siedepunkt 118 bis 119° C.). Um auch die dritte Hydroxylgruppe im Glycerine durch Chlor zu ersetzen und letzteres hierdurch in Trichlorhydrin oder Trichlorpropan: $C^3H^5Cl^3$ (Siedepunkt 158° C.) zu verwandeln, ist es erforderlich, das Monochlor- oder Dichlorhydrin der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu unterwerfen.

Bromwasserstoff und Bromphosphor erzeugen aus Glycerin die den Chlorhydrinen entsprechenden Glycerinbromhydrine. Anders ist dagegen die Wirkung von Jodwasserstoff und Jodphosphor, welche je nach den obwaltenden Bedingungen das Glycerin in Isopropyljodid: C^3H^7J, und in Allyljodid: C^3H^5J, überführen (s. unter Allyljodid).

Gepulverte Metaphosphorsäure führt das Glycerin in die zweibasische, syrupartige Glycerinphosphorsäure: $C^3H^5\begin{cases}O.PO^3H^2\\(OH)^2\end{cases}$, über.

Wird das Glycerin mit wasserentziehenden Agentien, wie mit Phosphorsäureanhydrid, saurem schwefelsaurem Kalium etc., erhitzt, so geht es in Acroleïn: C^3H^4O, über, eine farblose, bei 52° C. siedende Flüssigkeit von stechendem, Augen und Nase heftig angreifendem Geruche:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} = \underset{\text{Acrolein}}{C^3H^4O} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Mit den organischen Säuren der Fettsäurereihe bildet das Glycerin beim Erhitzen zusammengesetzte Glycerinäther — Glyceride —, indem unter Abspaltung von Wasser die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Säureradicale ersetzt werden. Die Zahl der durch Säureradicale ersetzten Hydroxylwasserstoffatome ist eine um so grössere, je grösser die auf das Glycerin einwirkende Säuremenge und je höher die Temperatur während der Einwirkung ist. So liefert z. B. die Essigsäure beim Erhitzen mit Glycerin Mono-, Di- und Triacetin, je nachdem die Temperatur während der Einwirkung 100°, 200° oder 250° C. beträgt:

$$C^3H^5\begin{cases}O.C^2H^3O\\OH\\OH\end{cases} \qquad C^3H^5\begin{cases}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\OH\end{cases} \qquad C^3H^5\begin{cases}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{cases}$$

Monoacetin	Diacetin	Triacetin
nicht unzersetzt flüchtig	Siedep. 280°	Siedep. 268°

Das Triacetin findet sich in dem Oele der Früchte von *Evonymus europaeus* und in verschiedenen anderen Fetten.

Die Glyceride der kohlenstoffreicheren Fettsäuren, namentlich der Palmitinsäure und der Stearinsäure, sowie die der Oelsäure bilden die Hauptmasse der pflanzlichen und thierischen Fette (s. dort).

Natrium wirkt auf vollkommen entwässertes Glycerin in der Kälte nicht ein, erwärmt man aber das Gemisch, so ist die Einwirkung eine so heftige, dass das Glycerin unter Entwickelung von Acroleïn verkohlt. Natriumamalgam verwandelt beim Erwärmen das Glycerin in eine gummiartige Masse, welche beim Uebergiessen mit Alkohol die krystallinische Verbindung $C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\ONa\end{cases} + C^2H^5.OH$ abscheidet, die ihrerseits bei 100° Natriumglycerat: $C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\ONa\end{cases}$, als eine weisse hygroskopische Masse liefert.

Schmelzendes Aetzkali verwandelt das Glycerin, unter Entwickelung von Wasserstoff, in essigsaures und ameisensaures Kalium:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Ameisens. Kalium}}{HCO.OK} + \underset{\text{Essigsaures Kalium}}{CH^3-CO.OK} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4H}$$

Verschiedene Metalloxyde, wie Calcium-, Baryum-, Blei- und Kupferoxyd lösen sich in dem Glycerine auf, und zwar wie es scheint, unter Erzeugung chemischer Verbindungen. Mischt man z. B. 6 ccm verdünntes Glycerin (5 Vol. reines Glycerin, 2 Vol. Wasser) mit 50 g Bleiglätte, so erhält man eine Masse, die schon nach kurzer Zeit eine grosse Festigkeit erlangt und daher als Kitt — Glycerinkitt — verwendet werden kann. Der Erhärtungsprocess beruht auf der Bildung von Bleiglycerid: $C^3H^6Pb.O^3$.

Wird das Glycerin (300 Thle.) mit Chlorcalcium (45 Thle.) der Destillation unterworfen, so wird neben Phenol: $C^6H^5.OH$, Glycerinäther: $(C^3H^5)^2O^3$, als eine farblose, bei 171 bis 172° C. siedende Flüssigkeit gebildet.

Bleibt eine wässerige Glycerinlösung längere Zeit mit Hefe bei 20 bis 30° C. in Berührung, so bilden sich beträchtliche Mengen von Propionsäure neben Ameisensäure und Essigsäure. Auch durch Bacilluspilze (Familie der Schizomyceten) wird eine wässerige Glycerinlösung (1 : 20) bei Gegenwart von kohlensaurem Calcium und Ammoniaksalzen und bei einer Temperatur von 40° C. in lebhafte Gährung versetzt. Unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff wird hierbei Normalbutylalkohol (s. S. 174) neben Normalbuttersäure, Capronsäure und wahrscheinlich Milchsäure gebildet.

Anwendung. Das Glycerin findet in Folge seiner Beständigkeit und seines angenehm süssen Geschmackes zu den verschiedenartigsten Zwecken eine ausgedehnte Verwendung. So dient z. B. das Rohglycerin als Zusatz zur Füllung der Gasuhren, zur Schlichte, zur Buchdrucker-

schwärze; das gereinigte Glycerin zur Herstellung von Nitroglycerin, zum Schmieren von Maschinentheilen, zum Conserviren anatomischer Präparate; das reine Glycerin als Zusatz zu Liqueuren, Punsch, Limonade, Wein, Bier, Mostrich, Schnupftaback etc. Seine Anwendung in der Medicin und in der Kosmetik verdankt das Glycerin der Eigenschaft, die Haut weich und geschmeidig zu erhalten.

Prüfung. Die Reinheit und gute Beschaffenheit des Glycerins, welches zu arzneilichen Zwecken nur in Gestalt des destillirten oder krystallisirten Productes Verwendung finden sollte, ergiebt sich durch folgende Merkmale:

Es sei eine farb- und geruchlose (auch beim Erwärmen im Wasserbade), rein süss, nicht kratzend schmeckende, syrupartige Flüssigkeit, welche mit 2 Thln. Wasser verdünnt Lackmuspapier durchaus nicht verändert und beim Erhitzen auf dem Platinbleche keinen Rückstand hinterlässt.

In Wasser, in Alkohol und in einem Gemische aus 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether sei das Glycerin in jedem Mengenverhältnisse klar löslich: Gummi, Salze etc.

Das specif. Gewicht guten, käuflichen Glycerins sei nicht niedriger als 1,234, entsprechend einem Wassergehalte von 10 Proc.; nach der Pharm. germ. soll das specif. Gewicht des Glycerins 1,23 bis 1,25 betragen, entsprechend einem Wassergehalte von 5 bis 11 Proc. (vergl. umstehende Tabelle).

Das mit 5 Thln. destillirten Wassers verdünnte Glycerin werde weder durch Silberlösung: Chlorverbindungen —, noch durch Chlorbaryumlösung: schwefelsaure Salze —, noch durch oxalsaures Ammonium: Calciumverbindungen —, noch durch Chlorcalciumlösung: Oxalsäure — getrübt.

Metalle (Blei). Mit dem 3- bis 4fachen Volumen guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt, oder, nach der Verdünnung mit der 2- bis 3fachen Menge Wassers, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, zeige das Glycerin weder Trübung, noch Färbung. Ebensowenig werde es durch Zusatz von Schwefelammonium verändert.

Zucker. Das Glycerin mische sich ohne Gelb- oder Braunfärbung mit einem gleichen Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure. Mit dem doppelten Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) im Wasserbade eingedampft, färbe es sich nicht braun oder schwarz. Die Anwesenheit von Zucker würde sich in dem Glycerin schon durch das Hinterlassen von Kohle zu erkennen geben, wenn dasselbe behufs Prüfung seiner Flüchtigkeit auf dem Platinbleche erhitzt wird.

Traubenzucker. Erwärmt man reines Glycerin gelinde mit einem gleichen Volum officineller Kalilauge, so erleidet es keine Veränderung, ist das Präparat aber traubenzuckerhaltig, so tritt Gelb- oder Braunfärbung ein, enthält es Ammoniaksalze, so macht sich Ammoniakgeruch bemerkbar. Fügt man in ersterem Falle der alkalischen Mischung etwas Fehling'sche Kupferlösung (s. unter Traubenzucker) zu und erwärmt noch einige Zeit im Wasserbade, so findet bei Anwesenheit von Traubenzucker eine Abscheidung rothen Kupferoxyduls statt.

Buttersäure. Die Anwesenheit von Buttersäure macht sich in dem Glycerin bemerkbar einestheils durch die saure Reaction desselben, anderentheils durch den unangenehmen, ranzigen Geruch, welcher hervortritt, wenn das Präparat in einem Reagensglase, besonders nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, im Wasserbade erwärmt wird.

Die Pharm. germ. lässt den Nachweis der Anwesenheit von Buttersäure im Glycerin dadurch führen, dass man es mit einem gleichen Volumen

Alkohol und concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Das Vorhandensein von Buttersäure macht sich hierbei, in Folge der Bildung von Buttersäure-Aethyläther, durch einen angenehm obstartigen Geruch bemerkbar. Letztere Reaction ist jedoch von geringerer Empfindlichkeit, als die im Vorstehenden angegebenen.

Acroleïn. Behufs Nachweis von Acroleïn, welches als Zersetzungsproduct des Glycerins (vergl. oben) häufig in letzterem vorhanden ist, mische man dasselbe mit einem gleichen Volum ammoniakalischer Silberlösung (1 g salpetersaures Silber, 100 g Wasser, 1 bis 2 Tropfen Salmiakgeist) und lasse das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es mache sich weder Bräunung noch Schwärzung bemerkbar. Bei längerem Stehen wirkt auch das Glycerin reducirend auf die Silberlösung ein.

Ueber die Bestimmung des Glycerins im Wein und Bier s. dort.

Specif. Gewicht des Glycerins bei verschiedenem Wassergehalte nach Schweikert.

Specif. Gewicht	Wasser in Procenten	Specif. Gewicht	Wasser in Procenten	Specif. Gewicht	Wasser in Procenten
1,267	0	1,212	17	1,161	34
1,264	1	1,209	18	1,159	35
1,260	2	1,206	19	1,156	36
1,257	3	1,203	20	1,153	37
1,254	4	1,200	21	1,150	38
1,250	5	1,197	22	1,147	39
1,247	6	1,194	23	1,145	40
1,244	7	1,191	24	1,142	41
1,240	8	1,188	25	1,139	42
1,237	9	1,185	26	1,136	43
1,234	10	1,182	27	1,134	44
1,231	11	1,179	28	1,131	45
1,228	12	1,176	29	1,128	46
1,224	13	1,173	30	1,126	47
1,221	14	1,170	31	1,123	48
1,218	15	1,167	32	1,120	49
1,215	16	1,164	33	1,118	50

Nach W. Lenz beträgt das specif. Gewicht des Glycerins bei 12 bis 14° C.:

Proc. Wasser:	0	2	4	6	8	10
Specif. Gewicht:	1,2691	1,2637	1,2584	1,2531	1,2478	1,2425

Das dem Glycerin homologe Dimethylglycerin: $C^3H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\(OH)^3\end{cases}$, ist nur wenig bekannt.

4. Vieratomige Alkohole: $C^nH^{2n-2}(OH)^4$.

Von vieratomigen Alkoholen, die sich von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz von vier Atomen Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ableiten, ist bis jetzt nur einer bekannt, der Erythrit: $C^4H^6(OH)^4$.

Erythrit: $C^4H^6(OH)^4$ oder $CH^2.OH—CH.OH—CH.OH—CH^2.OH$.

(Phycit, Erythroglucin.)

Der Erythrit findet sich in einer Algenart, *Protococcus vulgaris*. Er entsteht bei der Zersetzung des Erythrins, welches in verschiedenen Flechten vorkommt, mit ätzenden Alkalien oder ätzenden alkalischen Erden.

Der Erythrit bildet grosse, farblose, quadratische, süss schmeckende Krystalle vom specif. Gewichte 1,449 bis 1,452, welche leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether sind. Er schmilzt bei 120° C. und verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung gegen 300° C. Aetzkali spaltet den Erythrit bei 240 bis 250° C. in Essigsäure und Oxalsäure. Concentrirte Jodwasserstoffsäure führt ihn in das Jodid des secundären Normalbutylalkohols über (s. S. 175).

Fünfatomige, von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe sich ableitende Alkohole der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-3}(OH)^5$ sind bis jetzt nicht bekannt.

5. Sechsatomige Alkohole: $C^nH^{2n-4}(OH)^6$.

Die bis jetzt bekannten sechsatomigen Alkohole der Formel $C^nH^{2n-4}(OH)^6$ leiten sich vom Hexan: C^6H^{14}, durch Ersatz von sechs Wasserstoffatomen, die an je verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, durch Hydroxyl: OH, ab.

Mannit: $C^6H^8(OH)^6$.

(Mannazucker, Fraxinin, Primulin, Syringin, Granatin, Triticin) [1]).

Der Mannit kommt im Pflanzenreiche sehr verbreitet vor. Er findet sich z. B.: in den Wurzeln von *Aconitum Napellus*, *Apium graveolens*, *Meum athamanticum*, *Daucus Carota*, *Cyclamen europaeum*, *Scorzonera hispanica*, *Triticum repens*, *Polypodium vulgare*, in der Wurzelrinde von *Punica granatum*, in der Rinde von *Canella alba*, *Fraxinus excelsior*, in

---

[1]) Der Mannit wurde häufig verkannt und daher mit anderen Namen bezeichnet.

dem Splinte von *Larix europaea*, in dem ausgeschwitzten Safte der Linden, der Aepfel- und Kirschbäume, in den Blättern von *Syringa vulgaris*, *Ligustrum vulgare*, *Apium graveolens*, sowie in vielen Schwämmen, Algen, Seegräsern etc.

Am reichlichsten kommt der Mannit in dem Safte der Manna-Esche, *Fraxinus ornus*, vor, welcher im eingetrockneten Zustande die käufliche Manna bildet. Die *Manna canellata* enthält 40 bis 45 Proc., die *Manna calabrina* 30 bis 35 Proc. Mannit.

Künstlich entsteht der Mannit bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Traubenzucker, ebenso durch reducirende Gährungen, wie z. B. bei der schleimigen Gährung, der Buttersäuregährung und bisweilen auch bei der Milchsäuregährung.

Zur Darstellung des Mannits löst man Manna in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sich der Mannit in Krystallen aus, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht zu reinigen sind.

Aus Alkohol krystallisirt der Mannit in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in grossen, durchsichtigen, farblosen, optisch inactiven Prismen, welche bei 165 bis 166° C. schmelzen und ein specif. Gewicht von 1,489 besitzen. Er löst sich in 6,5 Thln. Wasser von 16°, leichter noch in siedendem. Kalter Alkohol nimmt nur wenig davon auf, heisser Alkohol löst dagegen reichliche Mengen. Der Geschmack des Mannits ist ein stark süsser.

In Berührung mit faulem Käse und Kreide zerfällt der Mannit bei 40°, unter Entwickelung von Wasserstoff und Kohlensäureanhydrid, in Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure und etwas Aethylalkohol. Bacillus-Pilze zerlegen den Mannit bei Gegenwart von Kreide in Aethylalkohol und Ameisensäure.

Bleibt der Mannit in wässeriger Lösung längere Zeit mit Platinmohr oder mit Testikelsubstanz in Berührung, so verwandelt er sich zunächst in einen gährungsfähigen, optisch inactiven, syrupförmigen Zucker, die Mannitose: $C^6H^{12}O^6$, aus welcher durch weitere Einwirkung von Sauerstoff die Mannitsäure: $C^6H^{12}O^7$, gebildet wird.

Alkalische Kupferlösung wird nicht durch Mannit reducirt.

Beim Eintragen in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird der Mannit in Salpetersäure-Mannitäther (Nitromannit, Knallmannit): $C^6H^8(O.NO^2)^6$, übergeführt. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt, geht der Mannit in das Jodid des secundären Normalhexylalkohols: $C^6H^{13}J$, über, woraus folgt, dass der Mannit als ein Abkömmling des normalen Hexans zu betrachten ist: $CH^2.OH—CH.OH—CH.OH—CH.OH—CH.OH—CH^2.OH$.

Wird der Mannit auf 200° C. erhitzt oder längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, so geht er unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in syrupförmiges Mannitan: $C^6H^{12}O^5$, über.

Dulcit: $C^6H^8(OH)^6$.

(Dulcin, Dulcose, Melampyrit, Melampyrin, Evonymit.)

Der Dulcit findet sich, ähnlich wie der Mannit, in zahlreichen Pflanzensäften, z. B. in *Melampyrum nemorosum* und *pratense, Scrophularia nodosa, Rhinanthus Christa Galli, Evonymus europaeus* etc. In bei weitem grösster Menge kommt der Dulcit vor in der Dulcitmanna, einer aus Madagascar kommenden Mannaart unbekannter Abkunft, aus welcher er durch Umkrystallisation aus heiss gesättigter, wässeriger Lösung leicht gewonnen werden kann.

Künstlich wird derselbe gebildet durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Lactose (s. dort).

Der Dulcit bildet grosse, schwach süss schmeckende, farblose, monocline, optisch inactive Krystalle, welche gegen 190° C. schmelzen und sich bei 14° in 38 Thln. Wasser lösen.

Das chemische Verhalten des Dulcits ist dem des Mannits sehr ähnlich. Jodwasserstoffsäure führt ihn ebenfalls in das Jodid des secundären Normalhexylalkohols: $C^6H^{13}J$, über; Salpeter-Schwefelsäure liefert Salpetersäure-Dulcitäther (Nitrodulcit): $C^6H^8(O.NO^2)^6$. Mit Salpetersäure oxydirt, entsteht aus dem Dulcit Schleimsäure: $C^4H^4(OH)^4(CO.OH)^2$. Auf 200° C. erhitzt, geht der Dulcit in Dulcitan: $C^6H^{12}O^5$, über. Alkalische Kupferlösung wird nicht durch Dulcit reducirt.

Sorbit: $C^6H^8(OH)^6 + \frac{1}{2}H^2O$.

Der Sorbit findet sich in den Vogelbeeren (Früchten von *Sorbus aucuparia*) und dem daraus bereiteten Weine.

Der Sorbit bildet kleine, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche im wasserfreien Zustande bei 110 bis 111° C. schmelzen und alkalische Kupferlösung nicht reduciren.

Isomere des Mannitans und Dulcitans.

In einigen Pflanzen kommen krystallisirbare Körper vor, welche isomer mit dem Mannitan und Dulcitan sind, die jedoch durch Wasseraufnahme nicht wie diese in Mannit, bezüglich in Dulcit übergeführt werden können. Ihrer chemischen Natur nach zählen diese Isomeren jedenfalls, ebenso wie das Mannitan und Dulcitan, zur Gruppe der mehratomigen Alkohole.

Quercit: $C^6H^{12}O^5$ oder $C^6H^7(OH)^5$.

(Eichelzucker.)

Der Quercit findet sich in den Früchten von *Quercus racemosa, Qu. sessiliflora, Qu. robur* und anderen Eichenarten.

Behufs Darstellung von Quercit zieht man die gepulverten Eicheln mit Wasser aus, fällt die Gerbsäure mit Kalkmilch und lässt das Filtrat, nach Zusatz von Hefe, gähren, um den gährungsfähigen Zucker zu zerstören, welcher den Quercit in den Eicheln begleitet. Nach beendigter Gährung und abermaliger Filtration dampft man die Flüssigkeit zum Syrup ein und krystallisirt die nach einiger Zeit sich ausscheidenden Krystalle aus heissem, verdünntem Alkohol um.

Der Quercit bildet farblose, süss schmeckende, monocline Krystalle, welche bei 235° schmelzen und sich in 8 bis 10 Thln. kalten Wassers lösen. Seine Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts.

In seinem Verhalten gegen Agentien charakterisirt sich der Quercit als ein fünfatomiger Alkohol.

Pinit: $C^6H^{12}O^5$, findet sich in dem Harze der californischen Fichte, *Pinus lambertiana*, woraus er durch Lösen in Alkohol, Entfärben mit Thierkohle, Aetherzusatz bis zur beginnenden Trübung und längeres Stehenlassen der so erzielten Lösung gewonnen wird.

Der Pinit bildet farblose, zu Warzen vereinigte, süss schmeckende, rechts drehende Krystalle, welche sehr leicht in Wasser löslich sind und über 150° C. schmelzen.

Isodulcit: $C^6H^{12}O^5 + H^2O$, entsteht bei der Spaltung des Quercitrins (Glycosid der Rinde von *Quercus tinctoria* und anderen Pflanzen) und des Xanthorhamnins (Glycosid der Gelbbeeren, Früchte von *Rhamnus infectorius*) durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren.

Der Isodulcit bildet farblose, leicht lösliche, süss schmeckende, rechtsdrehende Krystalle, welche bei 93 bis 94° schmelzen.

Der früher als viertes Isomeres des Mannitan und Ducitan angesehene Hesperidinzucker ist identisch mit dem Traubenzucker.

In naher Beziehung zu den sechsatomigen Alkoholen, besonders zum Mannit, steht die Gruppe der sogenannten Kohlehydrate. Von letzteren Verbindungen soll jedoch erst in einem späteren Abschnitte die Rede sein.

Uebersicht der wichtigsten Alkohole der Sumpfgasreihe.

Kohlenwasserstoffe	Einatomige Alkohole	Zweiatomige Alkohole	Dreiatomige Alkohole	Vieratomige Alkohole	Sechsatomige Alkohole
CH^4 Methan	$CH^3.OH$ Methylalkohol	—	—	—	—
C^2H^6 Aethan	$C^2H^5.OH$ Aethylalkohol	$C^2H^4(OH)^2$ Aethylenglycol	—	—	—
C^3H^8 Propan	$C^3H^7.OH$ Propylalkohole	$C^3H^6(OH)^2$ Propylenglycole	$C^3H^5(OH)^3$ Glycerin	—	—
C^4H^{10} Butane	$C^4H^9.OH$ Butylalkohole	$C^4H^8(OH)^2$ Butylenglycole	—	$C^4H^6(OH)^4$ Erythrit	—
C^5H^{12} Pentane	$C^5H^{11}.OH$ Pentylalkohole	$C^5H^{10}(OH)^2$ Pentylenglycole	—	—	—
C^6H^{14} Hexane	$C^6H^{13}.OH$ Hexylalkohole	$C^6H^{12}(OH)^2$ Hexylenglycole	—	—	$C^6H^8(OH)^6$ Mannit, Dulcit, Sorbit
C^7H^{16} Heptane	$C^7H^{15}.OH$ Heptylalkohole	$C^7H^{14}(OH)^2$ Heptylenglycole	—	—	—
C^8H^{18} Octane	$C^8H^{17}.OH$ Octylalkohole	$C^8H^{16}(OH)^2$ Octylenglycole	—	—	—
C^9H^{20} Nonane	$C^9H^{19}.OH$ Nonylalkohole	—	—	—	—
$C^{10}H^{22}$ Decane	$C^{10}H^{21}.OH$ Decatylalk.	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
$C^{16}H^{34}$ Hekdecane	$C^{16}H^{33}.OH$ Cetylalkohole	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
$C^{27}H^{56}$ Cerylw.	$C^{27}H^{55}.OH$ Cerylalkohole	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
$C^{30}H^{62}$ Melissylw.	$C^{30}H^{61}.OH$ Melissylalk.	—	—	—	—

d. Mercaptane oder Thioalkohole.

Als **Mercaptane** oder **Thioalkohole** bezeichnet man eine Gruppe schwefelhaltiger Verbindungen, welche in unmittelbarster Beziehung zu den Alkoholen stehen. Sie sind aufzufassen als Alkohole, in denen der Sauerstoff der vorhandenen Hydroxylgruppen durch Schwefel ersetzt ist, oder als Kohlenwasserstoffe, in welchen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch die Hydrosulfylgruppe: SH, vertreten sind, z. B.:

$C^2H^5.OH$	$C^2H^5.SH$	$C^2H^4(OH)^2$	$C^2H^4(SH)^2$
Aethylalkohol	Aethylmercaptan	Aethylenglycol	Aethylenmercaptan

Je nach der Anzahl der in den Mercaptanen vorhandenen Hydrosulfylgruppen: SH, unterscheidet man, ähnlich wie bei den Alkoholen, zwischen ein- und mehratomigen Mercaptanen.

Die Mercaptane werden gebildet bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf die Bromüre oder Jodüre der Alkoholradicale, z. B.:

$$C^2H^5Br + KSH = C^2H^5.SH + KBr$$

Bromäthyl — Kaliumsulfhydrat — Aethylmercaptan — Bromkalium

Die einatomigen Mercaptane entstehen besonders leicht bei der Destillation concentrirter Lösungen von Kaliumsulfhydrat und ätherschwefelsauren Salzen, z. B.:

$$C^2H^5KSO^4 + KSH = C^2H^5.SH + K^2SO^4$$

Aethylschwefelsaures Kalium — Kaliumsulfhydrat — Aethylmercaptan — Schwefelsaures Kalium

Die Mercaptane oder Thioalkohole sind meist unzersetzt destillirbare, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeiten von höchst unangenehmem, knoblauchartigem Geruche. Sie besitzen den Charakter schwacher Säuren, indem das Wasserstoffatom der Hydrosulfylgruppe: SH, leicht durch Metall ersetzt werden kann, und zwar nicht nur wie bei den Alkoholen durch Kalium oder Natrium (s. S. 124), sondern besonders leicht durch Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer. Wegen der grossen Leichtigkeit, mit welcher besonders Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid von den Thioalkoholen gebunden wird, hat man dieselben als „**Mercaptane**“ (von *mercurio aptum*) bezeichnet. Die Metallderivate der Mercaptane werden **Mercaptide** genannt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5.S \\ C^2H^5.S \end{matrix}\right\} Hg \qquad\qquad C^2H^5.SHgCl$$

Quecksilbermercaptid — Chlorquecksilbermercaptid

Bei der Oxydation, besonders mit Salpetersäure, liefern die Mercaptane **Sulfonsäuren**, indem die Gruppe SH durch Aufnahme von 3 Atomen Sauerstoff in die einwerthige **Sulfongruppe**: $SO^3H = S\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ mit $-OH$, übergeht, z. B.:

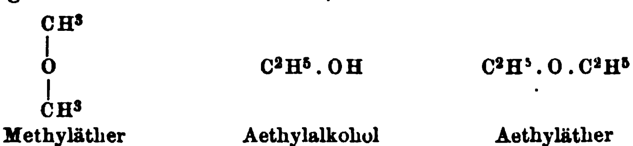
$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ SH \end{matrix} + 2HNO^3 = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ SO^3H \end{matrix} + 2NO + H^2O$$

Aethylmercaptan — Salpetersäure — Aethylsulfonsäure — Stickoxyd — Wasser

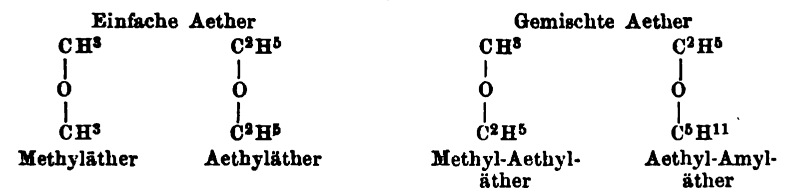
Die Sulfonsäuren sind isomer mit den Aetherschwefelsäuren (s. dort), von denen sie sich jedoch durch die directe Bindung des Schwefels an Kohlenstoff unterscheiden.

e. Aether.

Mit dem Namen „Aether" bezeichnet man eine Gruppe meist sehr flüchtiger, leichtentzündlicher Körper, welche aufzufassen sind als Verbindungen zweier einwerthiger Alkoholradicale mit einem Atom Sauerstoff, oder als einatomige Alkohole, deren Hydroxylwasserstoff durch ein einwerthiges Alkoholradical ersetzt ist, z. B.:



Sind die beiden Alkoholradicale, welche in den Aethern durch Sauerstoff mit einander verbunden sind, die gleichen, so bezeichnet man einen solchen Aether als einen einfachen, sind dieselben verschiedene, so wird derselbe ein gemischter Aether genannt, z. B.:



Bildung und Darstellung der Aether. Zur Darstellung der Aether dienen folgende Methoden:

1. Einwirkung von Silberoxyd auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale, z. B.:

$$2\,CH^3J + Ag^2O = CH^3.O.CH^3 + 2\,AgJ$$

Jodmethyl — Silberoxyd — Methyläther — Jodsilber

2. Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf die Natriumverbindungen der Alkohole (die Ethylate oder Alkylate), z. B.:

$$C^2H^5J + C^2H^5.ONa = C^2H^5.O.C^2H^5 + NaJ$$

Jodäthyl — Natriumäthylat — Aethyläther — Jodnatrium

Wird das Natriumethylat, wie im vorstehenden Beispiele, durch die Jodverbindung des gleichen Alkoholradicales zersetzt, so ist der entstehende Aether ein einfacher, ist letzteres dagegen ein verschiedenes, so wird ein gemischter Aether gebildet, z. B.:

$$C^5H^{11}J + C^2H^5.ONa = C^5H^{11}.O.C^2H^5 + NaJ$$

Jodamyl — Natriumäthylat — Amyl-Aethyläther — Jodnatrium

3. Die am häufigsten angewendete Methode der Darstellung der einfachen Aether besteht darin, dass man den betreffenden Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und dann von dem

gleichen Alkohol zu der siedenden Flüssigkeit so viel zufliessen lässt, als von letzterer abdestillirt. Durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf den betreffenden Alkohol entsteht zunächst eine Aetherschwefelsäure, welche sich ihrerseits bei erhöhter Temperatur mit dem zufliessenden Alkohol zu einem Aether und zu Schwefelsäure umsetzt, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5HSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5HSO^4} + \underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} = \underset{\text{Aethyläther}}{C^2H^5.O.C^2H^5} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4}$$

Von den einfachen Aethern der allgemeinen Formel $C^nH^{2n+1}.O.C^nH^{2n+1}$ sind bis jetzt dargestellt und näher untersucht:

Methyläther	$CH^3.O.CH^3$
Aethyläther	$C^2H^5.O.C^2H^5$
Propyläther	$C^3H^7.O.C^3H^7$
Butyläther	$C^4H^9.O.C^4H^9$
Amyläther	$C^5H^{11}.O.C^5H^{11}$
—	—
—	—
—	—
Cetyläther	$C^{16}H^{33}.O.C^{16}H^{33}$

Der Methyläther: $CH^3.O.CH^3$, welcher metamer mit dem Aethylalkohol: $C^2H^5.OH$, ist, bildet sich bei der Destillation eines Gemisches von Methylalkohol und der vierfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure.

Farbloses, ätherartig riechendes, bei —21°C. verdichtbares Gas vom specif. Gewichte 1,617 (Luft = 1).

Der Methyl-Aethyläther: $CH^3.O.C^2H^5$, siedet bei + 11°.

Aethyläther: $C^2H^5.O.C^2H^5$.

(C: 64,87; H: 13,51; O: 21,62.)

Syn.: *Aether*, *aether sulfuricus*, *naphta vitrioli*, Aether, Schwefeläther.

Geschichtliches. Der Aethyläther, gewöhnlich schlechtweg Aether genannt, ist zuerst von Valerius Cordus im Jahre 1540 als *Oleum vitrioli dulce* durch Destillation gleicher Volume Alkohol und Schwefelsäure dargestellt worden. Diese Entdeckung blieb jedoch unbeachtet und wurde daher der Aether im Jahre 1730 von Neuem durch Apotheker Frobenius in London entdeckt.

Da man den Aether als umgewandelte Schwefelsäure betrachtete, so bezeichnete man ihn, zur Unterscheidung von anderen Aetherarten, als Schwefeläther oder *Aether sulfuricus*. Val. Rose zeigte im Jahre 1800, dass der Aether keinen Schwefel enthalte. Die Zusammensetzung, die Eigenschaften und die Bildung dieser Verbindung studirten beson-

ders **Saussure**, **Boullay**, **Dumas**, **Mitscherlich**, **Liebig** und Andere.

Die heutigen Ansichten über die Bildung des Aethers sind hauptsächlich durch **Williamson** im Jahre 1851 begründet worden.

Darstellung. Die Darstellung des im Handel befindlichen Aethyläthers geschieht gegenwärtig ausschliesslich nur in chemischen Fabriken nach dem unter 3. im Vorstehenden beschriebenen Verfahren. Zu diesem Zwecke erhitzt man in einer bleiernen, mit guter Kühlvorrichtung versehenen Destillirblase ein Gemisch aus 9 Gew.-Thln. concentrirtester Schwefelsäure und 5 Gew.-Thln. Alkohol von 96 Proc. zum Sieden (etwa auf 140 bis 145° C.) und lässt alsdann vermittelst eines Bleirohres, welches in die siedende Flüssigkeit eintaucht, derartig Alkohol in die Destilirblase einfliessen, dass das Sieden nicht unterbrochen wird. Wie bereits oben erwähnt, bildet sich beim Vermischen von Alkohol und Schwefelsäure zunächst Aethylschwefelsäure und Wasser:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5HSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Der Process vollendet sich jedoch nicht vollständig im Sinne obiger Gleichung, sondern es bleibt stets eine gewisse Menge Schwefelsäure und Alkohol unverändert. Erwärmt man daher das Gemisch, so geht zunächst Wasser und ein Theil des unveränderten Alkohols über, bis bei etwa 140 bis 145°, dem Siedepunkte des Gemisches, die Aethylschwefelsäure auf den noch vorhandenen Alkohol unter Bildung von Aethyläther und Regeneration von Schwefelsäure einwirkt:

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5HSO^4} + \underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} = \underset{\text{Aethyläther}}{C^2H^5.O.C^2H^5} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4}$$

Letzterer Process verläuft so lange, als noch unveränderter Alkohol in der siedenden Flüssigkeit vorhanden ist. Beginnt es an Alkohol zu mangeln, so zersetzt sich die Aetherschwefelsäure in Aethylen und Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5HSO^4} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Aethylen}}{C^2H^4}$$

Da bei dem Aetherbildungsprocesse die Schwefelsäure regenerirt wird und in der Destillirblase verbleibt, so kann dieselbe zur Erzeugung neuer Aethermengen dienen, wenn man in dem Maasse, wie der gebildete Aether abdestillirt, Alkohol zu der stets siedenden Flüssigkeit zufliessen lässt. Letztere wird alsdann von der regenerirten Schwefelsäure nach Gleichung I wieder in Aethylschwefelsäure verwandelt, die ihrerseits dann nach Gleichung II mit unverändertem Alkohol abermals Aether liefert. Hierdurch erklärt es sich, dass eine verhältnissmässig kleine Menge Schwefelsäure im Stande ist, ein grosses Quantum Alkohol in Aether zu verwandeln. Der Aetherbildungsprocess würde sich sogar bis ins Unendliche fortsetzen, wenn nicht einestheils die Schwefelsäure durch den zunehmenden Wassergehalt an ihrer ätherificirenden Kraft einbüsste, und anderentheils secundäre Processe der Aetherbildung eine Grenze zögen. Trotzdem vermögen im Grossbetriebe 600 kg Schwefelsäure von 1,840 specif. Gewicht innerhalb von 40 Tagen 40 000 kg Alkohol von 96 Proc. zu ätherificiren.

Mangelt es während der Aetherdarstellung an Alkohol, oder steigt die Temperatur während derselben über 145° C., oder wird schliesslich die Schwefelsäure zu wasserhaltig, so entsteht neben Schwefligsäure- und Kohlensäureanhydrid Aethylen, welches durch Polymerisation zum Theil in festes Aetherin (Schmelzpunkt: 110° C., Siedepunkt 260° C.) und in flüssiges Aetherol, beide

von der Formel: $n(C^2H^4)$, übergeht. Neben letzteren Körpern gehen mit dem Aether bei dessen Darstellung auch kleine Mengen von Schwefligsäure-Aethyläther: $(C^2H^5)^2SO^3$, und von Schwefelsäure-Aethyläther: $(C^2H^5)^2SO^4$, über. Ein Gemisch aus letzteren Aethern mit Aetherin und Aetherol bezeichnete man früher als schweres Weinöl.

Das nach vorstehenden Angaben erhaltene Destillat trennt sich in der Ruhe in eine untere, wässerige, nur wenig Aether enthaltende Schicht, und in eine obere, welche aus wasser- und alkoholhaltigem Aethyläther besteht, dem kleine Mengen von schwefliger Säure, von Aetherin, Aetherol und Aethern der schwefligen Säure und der Schwefelsäure beigemengt sind. Zur weiteren Reinigung schüttelt man den von dem Wasser abgehobenen Aether mit Kalkmilch, um hierdurch die schweflige Säure zu binden, die Aether der schwefligen Säure und der Schwefelsäure zu zerlegen und den Alkohol grösstentheils zu entfernen. Die vollständige Entfernung des Alkohols aus dem Aether geschieht durch wiederholtes Schütteln desselben mit kleinen Quantitäten Wassers, die Befreiung von Wasser durch mehrtägiges Behandeln mit zerkleinertem Chlorcalcium und schliessliche Rectification aus dem Wasserbade.

Fig. 20.



Da bei der Befreiung des Aethyläthers von Alkohol durch wiederholtes Schütteln mit Wasser stets nicht unerhebliche Mengen Aethers mit in Lösung gehen, so pflegt man bei der fabrikmässigen Darstellung des Aethers in folgender Weise den Alkohol davon zu trennen: Der durch Schütteln mit Kalkmilch von freier Säure etc. befreite Aether wird aus einer kupfernen Blase im Wasserbade der Destillation unterworfen, und die entweichenden Dämpfe entweder in ein System von Gefässen, die mit Wasser von 35°C. umgeben sind — Vorkühler, Fig. 20 —, geleitet, um hier den mit überdestillirenden Alkohol zu verdichten, oder es wird die Scheidung in continuirlichen, auf dem Principe der fractionirten Destillation beruhenden Colonnenapparaten bewirkt. Die auf diese Weise von Alkohol befreiten Aetherdämpfe werden, nach ihrem Austritt aus dem Vorkühler, bezüglich aus dem Colonnenapparate, alsdann durch besondere Kühlvorrichtungen verdichtet.

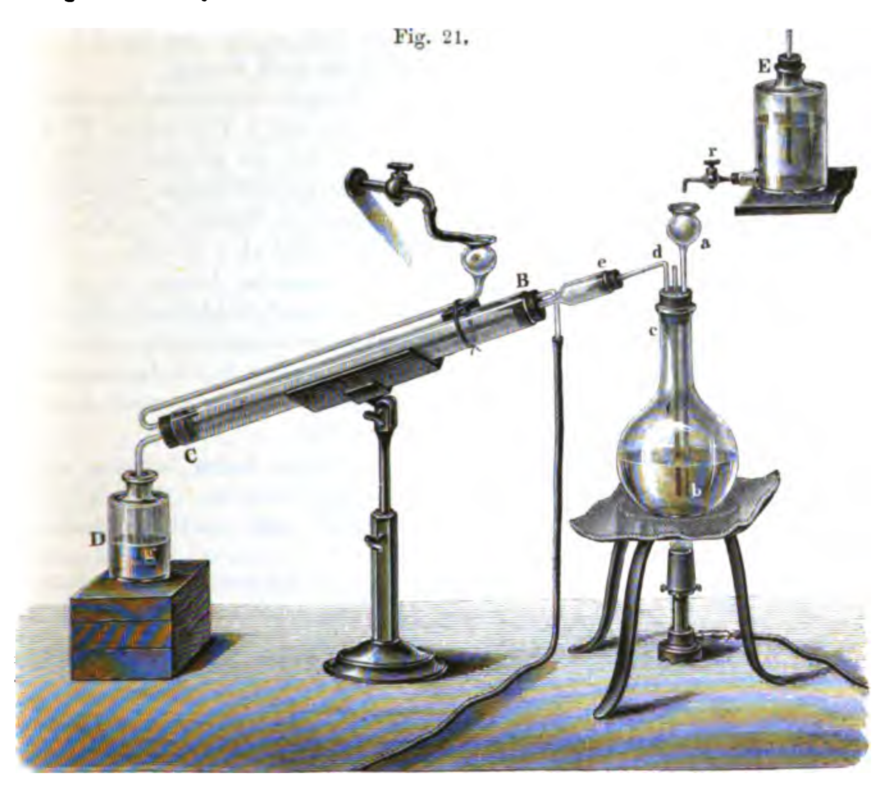
Soll der Aether für wissenschaftliche Zwecke vollkommen von jeder Spur Wasser befreit werden, so ist derselbe nach der Entfernung des Alkohols und dem Trocknen mit Chlorcalcium mit etwas blankem Natrium zu versetzen und schliesslich nach mehrtägiger Berührung damit im Wasserbade zu rectificiren.

Um Aethyläther im Kleinen darzustellen, bedient man sich des durch Fig. 21 veranschaulichten, dem Fabrikbetriebe nachgebildeten Apparates. Das Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure wird in einem Kolben erhitzt, der durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Die eine Oeffnung desselben enthält das zum Kühler führende Abzugsrohr *d*, die zweite ein bis in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer *t* und die dritte ein bis fast auf den Boden des Kolbens reichendes Trichterrohr *ab*, durch welches der Alkohol aus dem Reservoir *E* während des Processes langsam zufliesst.

Die Aetherbildung aus Alkohol erfolgt nicht allein durch die Einwirkung von Schwefelsäure, sondern auch andere anorganische, wenig flüchtige Säuren,

wie z. B. Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure, wirken in ganz ähnlicher Weise. Auch einige Halogenverbindungen und Sulfate verschiedener Metalle, z. B. des Zinks, Zinns, Quecksilbers, Aluminiums, Eisens etc., sind im Stande, kleine Mengen von Aethyläther zu bilden, wenn sie mit Alkohol erhitzt werden. Diese

Fig. 21.



Salze zerfallen hierbei in basische Verbindungen und freie Säuren, welche ihrerseits dann, ähnlich wie die Schwefelsäure, ätherificirend auf den Alkohol wirken.

Eigenschaften. Der Aethyläther ist ein farbloses, dünnflüssiges, lichtbrechendes Liquidum von eigenartigem, durchdringendem Geruche und brennendem Geschmacke. Der Aether verdampft unter starker Wärmeentziehung. Bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, bewirkt er eine Abkühlung bis weit unter 0°. Er siedet bei 34,9° C. Die Spannung des Aetherdampfes beträgt bei

— 20°	=	67,0 mm
0°	=	182,3 „
10°	=	286,5 „
20°	=	434,8 „
30°	=	637,0 „
50°	=	1268,0 „
100°	=	4920.4 „

Der Dampf des Aethers ist, ebenso wie dieser selbst, sehr leicht entzündlich; er brennt mit leuchtender Flamme; mit Luft vermengt, veranlasst er bei der Entzündung heftige Explosion.

Das specif. Gewicht des Aetherdampfes beträgt 2,585 (Luft = 1), das des flüssigen Aethers bei 0^0 0,736; bei $12,5^0$ 0,723; bei 15^0 0,720; bei 20^0 0,716. Bei -99^0C. bleibt der Aether noch flüssig.

Mit Alkohol ist der Aether in jedem Mengenverhältnisse mischbar, nicht dagegen mit Wasser, von dem 10 Thle. nur 1 Thl. Aether lösen. Schüttelt man gleiche Volume Wasser und Aether, so scheidet sich das Gemisch beim ruhigen Stehen schnell wieder in zwei Schichten, von denen die untere eine gesättigte Lösung von Aether in Wasser (1 : 10), die obere eine gesättigte Lösung von Wasser in Aether (1 : 36) ist.

Schwefel und Phosphor lösen sich nur wenig in Aether, dagegen werden Brom, Jod, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid, Ammoniak und viele andere anorganische Verbindungen reichlich davon gelöst. Auch für viele organische Stoffe, wie z. B. für die meisten Harze, die Fette, die fetten Oele, das Paraffin, das Wachs, viele Alkaloide etc., ist der Aether ein gutes Lösungsmittel.

Schwefelsäureanhydrid wird von wasserfreiem Aether begierig absorbirt unter Bildung von Aethylschwefelsäure: $C^2H^5HSO^4$, Schwefelsäure-Aethyläther: $(C^2H^5)^2SO^4$, und Aethionsäure: $\begin{array}{l} CH^2.O.SO^3H \\ | \\ CH^2.SO^3H \end{array}$, einer zweibasischen, leicht in Schwefelsäure und Isäthionsäure: $\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.SO^3H \end{array}$, zerfallenden Säure. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst beim Erwärmen auf den Aethyläther ein und führt ihn in ein Gemisch von Aethylschwefelsäure: $C^2H^5HSO^4$, und Isäthionsäure: $\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.SO^3H \end{array}$, einer einbasischen, zerfliessliche Nadeln bildenden Säure über (vergl. S. 144).

Salpetersäure wirkt erst beim Erwärmen auf Aethyläther ein; unter lebhafter Entwickelung rother Dämpfe werden dabei Essigsäure, Oxalsäure, Salpetrigsäure-Aethyläther: $C^2H^5NO^2$, Kohlensäure etc. gebildet.

Sättigt man den Aethyläther mit Chlorwasserstoffgas und unterwirft die Lösung alsdann der Destillation, so werden reichliche Mengen von Chloräthyl: C^2H^5Cl, gebildet.

Chlor wirkt im Lichte mit ausserordentlicher Heftigkeit auf Aethyläther ein. Mässigt man die Einwirkung durch Abschluss des Lichtes und durch sorgfältige Abkühlung, so entstehen Substitutionsproducte, indem ein Atom Wasserstoff nach dem anderen durch Chlor ersetzt wird,

Eine Lösung von Brom in wasserfreiem Aethyläther erstarrt beim starken Abkühlen zu einer rothen, leicht zersetzbaren, krystallinischen Verbindung von der Formel $(C^4H^{10}O)^2Br^6$.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich der Aethyläther widerstandsfähiger als der Aethylalkohol, jedoch werden geringe Mengen davon durch den Sauerstoff der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig zu Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure oxydirt. In Folge dieser Oxydation nimmt der Aethyläther allmälig eine schwach saure Reaction an, wenn er längere Zeit in Luft enthaltenden Flaschen aufbewahrt wird. Schneller vollzieht sich die Oxydation bei erhöhter Temperatur und bei Anwesenheit von Platinschwamm.

Kalium und Natrium wirken nicht auf wasserfreien Aether ein. Aetzkalilösung führt bei Gegenwart von Luft den Aethyläther allmälig in essigsaures Kalium über.

Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser wird der Aethyläther in Aethylalkohol verwandelt. Beim Leiten des Aetherdampfes durch ein glühendes Rohr findet vollständige Zersetzung desselben statt, indem neben Aldehyd und Wasser Acetylen, Aethylen, Sumpfgas und andere Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Aehnlich wie der Aethylalkohol vermag auch der Aethyläther sich mit verschiedenen Metallchloriden und Metallbromiden, wie z. B. mit Zinnchlorid, Antimonchlorid, Aluminiumbromid etc., zu krystallinischen Verbindungen zu vereinigen, in denen er die Rolle des Krystallwassers spielt.

Aufbewahrung. Wegen der grossen Flüchtigkeit und der Feuergefährlichkeit des Aethers ist sowohl bei der Aufbewahrung desselben als auch bei dem Hantiren damit grosse Vorsicht anzuwenden. Man vermeide sorgfältig die Annäherung brennender Körper und bewahre ihn an einem kühlen, gesonderten Orte in starkwandigen, gut verschlossenen Gefässen auf.

Anwendung. Der Aethyläther fand früher als Anästheticum arzneiliche Anwendung, da das Einathmen seines Dampfes Bewusstlosigkeit und Empfindungslosigkeit hervorruft. Gegenwärtig wird der Aether besonders als Lösungsmittel benutzt. Eine Mischung aus 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. und 1 Thl. Aether findet als Aetherweingeist, Hoffmann'sche Tropfen oder *Spiritus aethereus* arzneiliche Anwendung.

Der im Handel vorkommende Aethyläther besitzt, je nachdem er geringe Mengen von Wasser und von Alkohol enthält oder nicht, ein höheres oder niedrigeres specif. Gewicht. Man unterscheidet hiernach: 1) absoluten Aether vom specif. Gewichte 0,720 bei 15° C., 2) gewöhnlichen oder officinellen Aether vom specif. Gewichte 0,728 bei 15° C., 3) rohen Aether vom specif. Gewichte 0,730 und 0,745 bis 0,750 bei 15°.

Der **gewöhnliche** oder **officinelle Aether** enthält Spuren von Wasser und von Alkohol. Er besitzt bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,728, bei 17,5° C. von 0,725.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des officinellen Aethers ergiebt sich, ausser durch das specif. Gewicht, noch durch folgende Kennzeichen:

1. Der Aether sei vollständig farblos und verflüchtige sich rasch bei gewöhnlicher Temperatur, ohne eine Spur eines Rückstandes zu hinterlassen (Uhrglas).

2. Neutrale Reaction. Mit einem gleichen Volum sehr verdünnter, empfindlicher, blauer Lackmuslösung geschüttelt, verursache der Aether keine Rothfärbung. Die Prüfung des Aethers mit blauem Lackmuspapiere ist von geringerer Empfindlichkeit.

3. Fuselöl. Giesst man einige Gramm Aether auf einen Bausch Watte und lässt ihn bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so verbleibe kein fremdartiger, fuseliger Geruch.

Wasser. Der officinelle Aether von 0,728 specif. Gewicht bei 15° C. enthält nur Spuren von Wasser und macht daher frisch geglühtes kohlensaures Kalium nicht feucht, wenn letzteres längere Zeit damit in Berührung bleibt. Empfindlicher noch als das kohlensaure Kalium ist zur Prüfung auf Wasser das gepulverte Tannin, welches mit wasserhaltigem Aether geschüttelt alsbald syrupartig wird.

Fig. 22.



Vollkommen entwässerter, rein weisser Kupfervitriol färbt sich in wasserhaltigem Aether mehr oder minder stark bläulich.

Alkohol. Der officinelle Aether enthält stets Spuren von Alkohol. Ist der Alkoholgehalt des Aethers ein beträchtlicherer, so wird sich dies einestheils durch ein höheres specif. Gewicht, anderentheils durch eine grössere Löslichkeit in Wasser anzeigen. Schüttelt man 10 Volume Aether mit 10 Volumen Wasser, so zeigt sich bei normalem Aether, nach der Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten, die untere, wässerige Schicht nur um 1 Volum vermehrt, erhält der Aether dagegen mehr als Spuren Alkohols, so ist die Zunahme der wässerigen Schicht eine viel beträchtlichere. Zur Ausführung dieser Prüfung bedient man sich eines graduirten Rohres von beistehender Gestalt (Fig. 22). Man füllt zu diesem Zwecke das Röhrchen mittelst einer kleinen Spritzflasche zunächst soweit mit Wasser von 15° C., dass der tiefste Punkt des Wasserniveaus mit dem Theilstriche 0 zusammenfällt, füllt alsdann den Raum vom Theilstrich 0 bis 10 in gleicher Weise mit dem zu prüfenden Aether, verschliesst das Rohr mit einem Korke, schüttelt kräftig durcheinander und überlässt schliesslich das Gemisch der Ruhe. Die Zunahme der unteren, wässerigen Schicht, am tiefsten Punkte des Wasserniveaus abgelesen, beträgt bei gutem Aether nur einen Theilstrich.

Die kohlenstoffreicheren Aether haben bis jetzt keine praktische Verwendung gefunden. Dieselben sind meist farblose, leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeiten, welche in ihren Eigenschaften mehr oder minder dem Aethyläther gleichen.

Der Normal-Propyläther: $CH^3—CH^2—CH^2.O.CH^2—CH^2—CH^3$, siedet bei 86° C.; der Isopropyläther: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\!\!>CH.O.CH<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$, bei 60° C.; der Normal-Butyläther: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2.O.CH^2—CH^2—CH^2—CH^3$, bei 140 bis 141° C.; der Isobutyläther: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\!\!>CH—CH^2.O.CH^2—CH<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$, bei 110° C.; der Isoamyläther: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\!\!>CH—CH^2—CH^2.O.CH^2—CH^2—CH<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$, bei 176° C.

Der Cetyläther: $(C^{16}H^{33})^2O$, bildet glänzende Blättchen, die bei 55° C. schmelzen und etwa bei 300° C. unter geringer Zersetzung sieden.

Sulfäther oder Thioäther.

Als Sulfäther oder Thioäther bezeichnet man eine Gruppe schwefelhaltiger Verbindungen, welche aufzufassen sind als Aether, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, z. B.:



Aethyläther — Thioäthyläther

Dieselben sind farblose, mit Wasser nicht mischbare, höchst unangenehm knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, welche sich direct mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid, den Jodüren der einwerthigen Alkoholradicale und mit zwei Atomen der Halogene verbinden. Bei der Oxydation mit Salpetersäure nehmen sie, je nach der Concentration der Säure, ein oder zwei Atome Sauerstoff auf und gehen hierdurch in Oxyde (z. B. $(C^2H^5)^2SO$), bezüglich in Sulfone (z. B. $(C^2H^5)^2SO^2$) über.

Die Thioäther entstehen bei der Einwirkung der Jodüre der einwerthigen Alkoholradicale auf eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium z. B.:

$2C^2H^5J$	+	K^2S	=	$(C^2H^5)^2S$	+	$2KJ$
Jodäthyl		Einfach-Schwefelkalium		Thioäthyläther (Aethylsulfid)		Jodkalium

---

f. Aldehyde.

1. Einfache Aldehyde: $C^nH^{2n}O$ oder $C^nH^{2n+1}.COH$.

Die einfachen Aldehyde (auch schlechtweg Aldehyde genannt) sind Verbindungen, welche in der Mitte stehen zwischen den primären, einatomigen Alkoholen und den einbasischen organischen Säuren, welche letzteren entsprechen.

Wird ein primärer, einatomiger Alkohol vorsichtig der Oxydation unterworfen, so entsteht, wie bereits S. 125 erörtert, als erstes Oxyda-

tionsproduct ein einfacher Aldehyd, indem zwei Atome Wasserstoff in Gestalt von Wasser austreten, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix} + H^2O$$

Aethylalkohol Sauerstoff Acetaldehyd Wasser

Bei weiterer Oxydation gehen die einfachen Aldehyde, durch Aufnahme eines Atoms Sauerstoff, in einbasische organische Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalte über, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Acetaldehyd Sauerstoff Essigsäure

Die einfachen Aldehyde enthalten somit als intermediäre Oxydationsproducte der primären Alkohole zwei Atome Wasserstoff weniger als die entsprechenden Alkohole — daher der Name Aldehyd, zusammengezogen aus *Alcohol dehydrogenatus* — und ein Atom Sauerstoff weniger als die correspondirenden Säuren.

Mit derselben Leichtigkeit, mit welcher die einfachen Aldehyde durch Aufnahme eines Atomes Sauerstoff in einbasische organische Säuren übergehen, lassen sie sich auch durch Zufuhr zweier Atome Wasserstoff wieder in die entsprechenden primären, einatomigen Alkohole zurückverwandeln. Zu letzterem Zwecke ist es nur nöthig, die Aldehyde mit nascirendem Wasserstoff zu behandeln, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}$$

Acetaldehyd Wasserstoff Aethylalkohol

Es kann somit die einwerthige Gruppe $CH^2.OH$, welche die primären Alkohole charakterisirt, leicht durch Oxydation in die ebenfalls einwerthige, die Aldehyde kennzeichnende Gruppe COH, „die Aldehydgruppe", übergeführt, und letztere, durch weitere Sauerstoffaufnahme in die einwerthige, die organischen Säuren kennzeichnende Gruppe CO . OH, „die Carboxylgruppe", verwandelt werden:

$$\begin{matrix} | \\ H—C—H \\ | \\ OH \\ —CH^2.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} | \\ H—C \\ \quad\diagdown\!\!\diagdown \\ \qquad O \\ —COH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} | \\ H.O—C \\ \quad\diagdown\!\!\diagdown \\ \qquad O \\ —CO.OH \end{matrix}$$

Da die einwerthige Gruppe COH für die Aldehyde charakteristisch ist, so kann man die einfachen Aldehyde auch auffassen als Kohlenwasserstoffe, in denen ein Atom Wasserstoff durch die Aldehydgruppe COH ersetzt ist (s. unten Doppelaldehyde).

Ausser durch vorsichtige Oxydation der primären, einatomigen Alkohole lassen sich die einfachen Aldehyde noch darstellen:

1. Durch trockne Destillation eines innigen Gemenges der Calciumsalze einbasischer Säuren mit ameisensaurem Calcium, z. B.:

$$(CH^3{-}CO\ .O)^2Ca + (H{-}CO.O)^2Ca = 2\,CH^3{-}COH + 2\,CaCO^3$$

Essigsaures Calcium — Ameisensaures Calcium — Acetaldehyd — Kohlensaures Calcium

2. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch aus den entsprechenden einbasischen Säuren mit deren Anhydriden oder mit deren Chloriden.

Die einfachen Aldehyde sind meist farblose, stechend riechende Flüssigkeiten, welche schon in Berührung mit der atmosphärischen Luft langsam in die entsprechenden Säuren übergehen. Schneller erfolgt diese Oxydation bei Anwesenheit von Körpern, welche leicht Sauerstoff abgeben. Bringt man die einfachen Aldehyde mit einer schwach ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber zusammen, so scheidet sich aus letzterer schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, metallisches Silber aus, während das Ammoniumsalz der dem Aldehyd entsprechenden Säure in Lösung bleibt. Ist der angewendete einfache Aldehyd in Wasser löslich, so scheidet sich das Silber in Gestalt eines zusammenhängenden, fest an den Gefässwandungen haftenden Spiegels aus — Silberspiegel —.

Schüttelt man die einfachen Aldehyde mit gesättigten wässerigen Lösungen von sauren schwefligsauren Alkalien, so vereinigen sie sich mit letzteren zu krystallinischen Doppelverbindungen, den aldehydschwefligsauren Salzen, z. B.:

$$\begin{array}{c}CH^3\\|\\COH\end{array} + NaHSO^3 = \begin{array}{c}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\O.SO^2Na\end{array}$$

Acetaldehyd — Saures schwefligs. Natrium — Aldehydschwefligsaures Natrium

Die meisten einfachen Aldehyde besitzen ferner das Vermögen, sich mit einem Molecül Ammoniak: NH^3, direct, unter starker Wärmeentwickelung, zu krystallinischen Verbindungen, den Aldehydammoniaken, zu verbinden, z. B.:

$$\begin{array}{c}CH^3\\|\\COH\end{array} + NH^3 = \begin{array}{c}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\NH^2\end{array}$$

Acetaldehyd — Ammoniak — Acetaldehydammoniak

Eine weitere, den einfachen Aldehyden ziemlich allgemein zukommende Eigenschaft ist ihre leichte Umwandlung in polymere Modificationen. Die Moleculargrösse der einfachen Aldehyde wird bei der Polymerisation meist verdreifacht, indem die einzelnen Molecüle hierbei durch die Affinitäten der Sauerstoffatome zusammengehalten werden, z. B.:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{array}{c}CH^3\\ |\\ COH\end{array}} = \underset{\text{Paracetaldehyd}}{\begin{array}{c}CH^3 \quad\quad CH^3\\ | \quad\quad\quad |\\ H-C-O-C-H\\ \diagdown \quad \diagup\\ O \quad O\\ \diagdown \diagup\\ CH\\ |\\ CH^3\end{array}}$$

Durch Einwirkung von Aetzalkalien verwandeln sich viele einfache Aldehyde in eigenthümliche, ihrer Zusammensetzung nach nicht näher bekannte, harzartige Verbindungen — Aldehydharze —.

Von den Aldehyden der allgemeinen Formel $C^nH^{2n}O$ oder C^nH^{2n+1}. COH, oder den einfachen Aldehyden, sind bis jetzt bekannt und näher untersucht:

Formaldehyd	CH^2O	oder	$H—COH$
Acetaldehyd	C^2H^4O	„	$CH^3—COH$
Propionsäurealdehyd	C^3H^6O	„	$C^2H^5—COH$
Buttersäurealdehyde	C^4H^8O	„	$C^3H^7—COH$
Valeriansäurealdehyde	$C^5H^{10}O$	„	$C^4H^9—COH$
Capronsäurealdehyd	$C^6H^{12}O$	„	$C^5H^{11}—COH$
Oenanthsäurealdehyd	$C^7H^{14}O$	„	$C^6H^{13}—COH$
—	—		—
—	—		—
—	—		—
Palmitinsäurealdehyd	$C^{16}H^{32}O$	„	$C^{15}H^{31}—COH$

Der Formaldehyd: H—COH (Ameisensäurealdehyd, Methylaldehyd, Methenoxyd), ist nur in wässeriger Lösung und in Dampfform bekannt. Er entsteht beim Leiten von Methylalkoholdampf, der mit Luft gemischt ist, über eine anfänglich zum Glühen erhitzte Platinspirale, die hierdurch in fortdauerndem, lebhaftem Glühen erhalten wird.

Wird der Methylalkohol mittelst Braunstein und verdünnter Schwefelsäure der Oxydation unterworfen (1 Thl. Methylalkohol, 1 Thl. Braunstein, $1\frac{1}{2}$ Thle. concentrirte Schwefelsäure, $1\frac{1}{2}$ Thle. Wasser), so entsteht, neben geringen Mengen Formaldehyds, hauptsächlich ameisensaurer Methyläther: $H—CO.OCH^3$, und Methylal: $CH^2(O.CH^3)^2$ (Formal, Methendimethylat), eine farblose, bei 42° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,855 bei 18° C.

Der Formaldehyd geht leicht in Paraformaldehyd: $(H—COH)^3$, über, eine weisse, undeutlich krystallinische Masse.

Acetaldehyd: $\begin{array}{c}CH^3\\ |\\ COH\end{array}$.

(C: 54,54; H: 9,09; O: 36,37.)

Syn.: Aldehyd, Aethylaldehyd, Aethylidenoxyd, Acetylhydrür.

Geschichtliches. Der Acetaldehyd ist im Jahre 1821 durch Döbereiner bei der Oxydation des Aethylalkohols mittelst Platinmohrs

entdeckt und als leichter Sauerstoffäther beschrieben worden. Seine Zusammensetzung wurde jedoch erst durch Liebig, der sich mit einer genaueren Untersuchung desselben beschäftigte, im Jahre 1835 festgestellt.

Der **Acetaldehyd**, gewöhnlich einfach nur Aldehyd genannt, findet sich im rohen Holzgeiste (s. S. 133), sowie in dem sogenannten Vorlaufe, welcher bei der Rectification des Aethylalkohols gewonnen wird (vergl. S. 140). Er entsteht bei der Oxydation des Aethylalkohols, sowie bei der Oxydation mancher anderer organischer Körper, wie z. B. der Eiweissstoffe, der Milchsäure, des Coniferins etc.

Darstellung. Zur Darstellung des Acetaldehyd übergiesst man 3 Thle. grob gepulverten dichromsauren Kaliums, welches sich in einem mit Rückflusskühler (vergl. Fig. 15, S. 109) versehenen, geräumigen, gut abgekühlten Kolben befindet, mit einem ebenfalls abgekühlten Gemische von 3 Thln. Aethylalkohol, 12 Thln. Wasser und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Die alsbald, ohne jede äussere Erwärmung, eintretende Reaction ist eine so heftige, dass das Gemisch von selbst ins Sieden kommt. Vorsichtiges Abkühlen des Oxydationskolbens mässigt die Reaction.

Der mit dem Oxydationskolben in Verbindung stehende Rückflusskühler ist mit Wasser von 40 bis 50° C. gefüllt, um die mit den Aldehyddämpfen sich verflüchtigenden Dämpfe von Alkohol und Wasser zu condensiren und in den Kolben zurückzuführen. Die Dämpfe des Aldehyds dagegen werden bei dieser Temperatur nicht condensirt und können daher in einen zweiten Kühler geleitet werden, worin sie bei guter Kühlung sich verflüssigen. In Anbetracht der Flüchtigkeit des Aldehyds ist es vortheilhaft, den zweiten Kühler noch mit einem System von Flaschen in directe Verbindung zu bringen, welche durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz stark abgekühlt werden:

$$\underset{\text{Dichroms. Kalium}}{K^2Cr^2O^7} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4\,H^2SO^4}$$

$$= \underset{\text{Schwefels. Chromoxyd}}{Cr^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Schwefels. Kalium}}{K^2SO^4} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O}$$

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{3\,C^2H^5.OH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O} = \underset{\text{Acetaldehyd}}{3\,C^2H^4O} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O}$$

Ist die erste heftige Einwirkung des Oxydationsgemisches beendet, so kann sie durch gelindes Erwärmen des Kolbens von Neuem angeregt werden.

Um den in den Vorlagen condensirten Aldehyd zu reinigen, pflegt man ihn durch Einwirkung von Ammoniak zunächst in Aldehydammoniak überzuführen und aus letzterem dann den Aldehyd wieder abzuscheiden. Zu diesem Zwecke verdünnt man den Rohaldehyd mit dem doppelten Volume reinen Aethers [1]), sättigt die Lösung, unter sorgfältiger Abkühlung, mit trocknem Ammoniakgas und stellt das Gemisch einige Tage an einen kühlen Ort bei Seite. Die ausgeschiedenen Krystalle von Aldehydammoniak werden alsdann gesammelt, mit etwas Aether abgespült, getrocknet und schliesslich, unter sorgfältiger Abkühlung,

---

[1]) Der Aldehyd kann auch bei der Darstellung direct in Aether, welcher sich in den Vorlagen befindet, aufgefangen werden.

mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade destillirt (1 Thl. Aldehydammoniak, $1\frac{1}{2}$ Thle. concentrirter Schwefelsäure mit 2 Thln. Wasser gemischt). Das so gewonnene Product ist schliesslich durch Destillation über Chlorcalcium noch zu reinigen.

Die überwiegend grössten Mengen des im Handel befindlichen Acetaldehyds werden durch wiederholte Rectification des Vorlaufes der Spiritusfabriken (vergl. S. 140) gewonnen, und zwar unter Anwendung von Apparaten, welche den im Vorstehenden beschriebenen im Principe gleichen.

Eigenschaften. Der Acetaldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche, brennbare, erstickend riechende, bei 21° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,801 bei 0°. Mit Wasser, Alkohol und mit Aether mischt sich der Acetaldehyd in jedem Mengenverhältnisse und zwar mit den beiden ersten Lösungsmitteln unter beträchtlicher Temperaturerhöhung.

Im vollkommen reinen Zustande lässt sich der Aldehyd in luftdicht verschlossenen Gefässen unverändert aufbewahren; bei Luftzutritt und Gegenwart von Wasser wird er alsbald sauer, in Folge der Bildung von Essigsäure. Reiner Aldehyd zeigt neutrale Reaction.

Der Acetaldehyd zeigt grosse Neigung, in polymere Verbindungen überzugehen. Bringt man den reinen Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur z. B. mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder mit etwas Chlorzink oder mit Chlorwasserstoff in Berührung, so verwandelt er sich sehr bald zum grössten Theile unter Wärmeentwickelung und Volumverminderung in Paraldehyd: $(C^2H^4O)^3$, vergl. S. 210, eine farblose, in Wasser schwer lösliche, unter + 10° C. krystallisirende Flüssigkeit vom Siedepunkte 124° C. und dem specif. Gewichte 0,998 bei 15° C.

Findet die Einwirkung der Schwefelsäure etc. unter 0° statt, so geht der Acetaldehyd in eine andere Modification, den Metaldehyd, über, einen schön krystallisirenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether schwer löslichen Körper. Der Metaldehyd sublimirt langsam bei 100° C., schnell, unter theilweiser Rückverwandlung in gewöhnlichen Acetaldehyd und ohne vorher zu schmelzen, bei 112 bis 115° C. Die Moleculargrösse des Metaldehyds ist bis jetzt unbekannt. Vermuthlich sind in ihm jedoch mehr als drei Molecüle der einfachen Verbindung C^2H^4O mit einander vereinigt.

Der Paraldehyd und der Metaldehyd gehen beim Erhitzen und bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd über und verhalten sich gegen Agentien ebenso wie letzterer.

Leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas in eiskalten, wasserfreien Aldehyd, so entsteht, unter Abspaltung von Wasser, Aethylidenoxychlorür: $(CH^3—CHCl)^2O$. Bei längerem Stehen des Aldehyds mit verdünnter Salzsäure verwandelt er sich in Aldol, den Aldehyd der β-Oxybuttersäure: $CH^3—CH(OH)—CH^2—COH$.

Mit wasserfreier Blausäure vereinigt sich der Acetaldehyd direct zu Cyanwasserstoff-Acetaldehyd: $CH^3—CH\begin{cases}OH\\CN\end{cases}$, einer bei 133° C.

siedenden Flüssigkeit, welche durch concentrirte Salzsäure in Chlorammonium und Milchsäure verwandelt wird.

Beim Einleiten von Chlor in gut abgekühlten Aldehyd entsteht als Hauptproduct Butylchloral: $C^4H^5Cl^3O$ (s. dort). Phosphorpentachlorid bildet Aethylidenchlorid: $CH^3—CHCl^2$ (s. S. 117).

Wird der Aldehyd mit wenig Chlorzink und einigen Tropfen Wasser oder mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kalium längere Zeit auf 100⁰ erhitzt, so verwandelt er sich unter Abspaltung von Wasser in Crotonaldehyd: C^4H^6O, eine farblose, bei 104 bis 105⁰ C. siedende Flüssigkeit:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix} + \begin{matrix} COH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}} = \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Crotonaldehyd}}{\begin{matrix} CH = CH \\ | \quad\;\; | \\ COH\;\; CH^3 \end{matrix}}$$

Alle oxydirend wirkenden Körper führen den Aldehyd in Essigsäure über. Aetzende Alkalien zersetzen ihn unter Bildung von Aldehydharzen. Ammoniak bildet in ätherischer Lösung daraus farblose, glänzende Rhomboëder von Aldehydammoniak: $CH^3—CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NH^2\end{matrix}$. Wird letztere Verbindung im feuchten Zustande oder bei Gegenwart von Alkohol sich selbst überlassen, so geht sie in eine amorphe, zweisäurige Base, das Aldehydin oder Hydracetamid: $(CH^3—CH)^3N^2$, über. Schwefelwasserstoff verwandelt das Aldehydammoniak in wässeriger Lösung in Thialdin: $(CH^3—CH)^3S^2.NH$. Schwefelkohlenstoff führt in alkoholischer Lösung das Aldehydammoniak in Carbothialdin: $C^5H^{10}N^2S^2$, über.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von Acetaldehyd, so scheidet sich eine ölige, widerlich riechende Verbindung gleicher Molecüle von Acetaldehyd und Thioacetaldehyd: $C^2H^4O + C^2H^4S$, aus, welche bei der Destillation oder bei der Behandlung mit Salzsäure farblose, knoblauchartig riechende Nadeln von Parathioacetaldehyd oder Parasulfacetaldehyd: $(CH^3—CSH)^3$, liefert.

Mit Aethylalkohol vereinigt sich der Acetaldehyd, unter Abspaltung von Wasser, zu Acetal oder Aethylidendiäthyläther: $CH^3—CH\begin{matrix}\diagup O.C^2H^5 \\ \diagdown O.C^2H^5\end{matrix}$ [1]), einer farblosen, bei 104 bis 106⁰ siedenden Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,821 bei 22⁰ C. Diese Verbindung erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen.

Das Acetal findet sich in dem Vorlaufe der Spiritusfabriken; dasselbe entsteht ferner als Nebenproduct bei der Darstellung des Aldehyds mittelst Platinmohr oder mittelst Braunstein und Schwefelsäure.

---

[1]) Döbereiner, welcher das Acetal bei der Oxydation des Aethylalkohols durch Platinmohr entdeckte, bezeichnete dasselbe zum Unterschiede vom Acetaldehyd (s. S. 211) als schweren Sauerstoffäther.

Der dem Acetal entsprechende **Aethylidendimethyläther**:

$$CH^3-CH\begin{cases}O.CH^3\\O.CH^3\end{cases}$$

, kommt im rohen Holzgeiste vor, in Folge directer Vereinigung von Acetaldehyd und Methylalkohol.

Der Acetaldehyd dient zur Darstellung von Aethylidenchlorid, Butylchloral und anderer, nur theoretisch interessanter Präparate. In der Farbentechnik findet der Acetaldehyd Verwendung zur Herstellung von dem sogenannten **Aldehydgrün**.

Chloral: $\begin{matrix}CCl^3\\ | \\ COH\end{matrix}$.

(C: 16,27; H: 0,68; O: 10,85; Cl: 72,20.)

Syn.: *Chloralum*, *chloralum anhydricum*, Chloralanhydrid, Trichloracetaldehyd.

Geschichtliches. Das Chloral und das Chloralhydrat wurden im Jahre 1832 von Liebig entdeckt, die Zusammensetzung derselben jedoch erst von Dumas im Jahre 1834 ermittelt. Die Einführung des Chloralhydrats in den Arzneischatz ist das Verdienst Liebreich's, welcher dasselbe im Jahre 1869 zur arzneilichen Anwendung empfahl.

Das Chloral, welches seiner Constitution nach als Trichloracetaldehyd aufzufassen ist:

$$\begin{matrix}CH^3\\ | \\ COH\\ \text{Acetaldehyd}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CCl^3\\ | \\ COH\\ \text{Trichloracetaldehyd}\\ \text{oder Chloral,}\end{matrix}$$

ist nur schwierig durch directe Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd darzustellen. In grosser Menge wird dasselbe dagegen gebildet bei der vollständigen Sättigung des Aethylalkohols mit trocknem Chlorgase. Auch bei der Einwirkung von Chlor auf die Zuckerarten und auf andere Kohlehydrate werden kleine Mengen von Chloral gebildet.

Darstellung. Behufs Darstellung des Chlorals leitet man einen langsamen, jedoch ununterbrochenen Strom trocknen Chlorgases in Alkohol von 96 Vol.-Proc. so lange ein, bis die Entwickelung von Chlorwasserstoff nachlässt. Je nach der Menge des angewendeten Alkohols erfolgt die Sättigung nach kürzerer oder längerer Zeit. Bei Anwendung von 120 bis 150 Pfund Alkohol, einer Quantität, die bei der fabrikmässigen Darstellung gewöhnlich auf einmal zur Anwendung gelangt, ist hierzu eine Zeit von 12 bis 14 Tagen erforderlich. Anfänglich ist der Alkohol durch kaltes Wasser abzukühlen, gegen Ende der Operation dagegen auf etwa 60 bis 70° C. zu erwärmen.

Die Einwirkung des Chlors auf Aethylalkohol verläuft mit Wahrscheinlichkeit in der Weise, dass zunächst aus letzterem Acetaldehyd gebildet wird, und dieser alsdann im Momente der Entstehung eine Umwandlung in Trichloracetaldehyd oder Chloral erleidet:

a. $C^2H^5.OH + 2\,Cl = C^2H^4O + 2\,HCl$
Aethylalkohol, Chlor, Acetaldehyd, Chlorwasserstoff

b. $C^2H^4O + 6\,Cl = C^2HCl^3O + 3\,HCl$
Acetaldehyd, Chlor, Chloral, Chlorwasserstoff

Die Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol findet jedoch nicht ausschliesslich nach diesen beiden Gleichungen statt, sondern es entstehen dabei neben Chloral, in Folge secundärer Processe, noch wechselnde Mengen von Chloräthyl: C^2H^5Cl, Aethylen- und Aethylidenchlorid: $C^2H^4Cl^2$, Trichloräthan: $C^2H^3Cl^3$, Dichloräthylen: $C^2H^2Cl^2$, Trichloressigsäure: $C^2HCl^3O^2$, Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, etc. Ein Theil dieser Zersetzungsproducte des Aethylalkohols verflüchtigt sich mit dem Chlorwasserstoffgase, welches nach obigen Gleichungen in grosser Menge gebildet wird.

Ist die Einwirkung des Chlors auf den Aethylalkohol beendet, so bleibt schliesslich nach dem Erkalten eine krystallinische Masse zurück, welche der Hauptmenge nach aus einer Verbindung des Chlorals mit Alkohol, dem Chloralalkoholat: $CCl^3—CH\langle{}^{OH}_{O.C^2H^5}$, und etwas Chloralhydrat: $CCl^3—CH\langle{}^{OH}_{OH}$, besteht. Um aus diesem Rohproducte reines Chloral darzustellen, erhitzt man dasselbe bei der Darstellung im Grossen in kupfernen, inwendig verbleiten, mit Rückflusskühler versehenen Destillirblasen so lange mit einem gleichen Volume concentrirter Schwefelsäure, als noch Dämpfe von Chlorwasserstoff entweichen, und destillirt alsdann das bei etwa 95° siedende Chloral ab. Das meiste Chloral, welches auf diese Weise gewonnen wird, dient direct oder nach nochmaliger Rectification zur Darstellung von Chloralhydrat (s. unten).

Eigenschaften. Das Chloral ist eine farblose, leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 94,4° C. siedet und bei 18° C. ein specif. Gewicht von 1,502 besitzt. Bei längerer Aufbewahrung, schneller beim Schütteln mit einem mehrfachen Volum concentrirter Schwefelsäure, verwandelt sich das Chloral in eine weisse, porcellanartige, polymere Modification, das Parachloral oder Metachloral [wahrscheinlich Trichloral: $(CCl^3—COH)^3$], welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Bei der Destillation geht das Parachloral wieder in gewöhnliches Chloral über.

Erwärmt man 3 Thle. Chloral mit 1 Thl. rauchender Schwefelsäure am Rückflusskühler, so geht es in Chloralid: $C^5H^2Cl^6O^3$, über, einen farblosen, in langen Prismen krystallisirenden Körper, welcher bei 114 bis 115° C. schmilzt und bei 268° siedet. Seiner Constitution nach ist das Chloralid aufzufassen als Trichlormilchsäure — Trichloräthylidenäther: $CCl^3—CH\langle{}^{CO.O}_{O}\rangle CH—CCl^3$.

Bringt man das Chloral mit Wasser zusammen, so entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwickelung das Chloralhydrat: $CCl^3—CH\langle{}^{OH}_{OH}$ (s. unten). In ähnlicher Weise wie mit Wasser vereinigt sich auch das Chloral direct mit den einatomigen Alkoholen zu den sogenannten Chloralalkoholaten. Löst man z. B. das Chloral in absolutem Aethyl-

alkohol auf, so wird unter lebhafter Erwärmung Chloraläthylalkoholat: $CCl^3—CH\langle^{O.C^2H^5}_{OH}$, gebildet, welches beim Verdunsten seiner Lösung in farblosen, in Wasser wenig löslichen, bei 56° C. schmelzenden, bei 114 bis 115° C. siedenden Krystallen zurückbleibt.

In seinem sonstigen chemischen Verhalten zeigt das Chloral vollständig die Eigenschaften eines Aldehyds. In Folge dessen geht es bei der Oxydation (am besten mit Salpetersäure) leicht in Trichloressigsäure: $CCl^3—CO.OH$, über; vereinigt sich direct mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen, und liefert mit Ammoniak und substituirten Ammoniaken (Aminbasen) den Aldehydammoniaken entsprechende, krystallisirbare Verbindungen, z. B.: $CCl^3—CH\langle^{OH}_{NH^2}$, Chloralammoniak; $CCl^3—CH\langle^{OH}_{NH(CH^3)}$, Chloralmethylamin etc.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Chloral in Pentachloräthan: $CCl^3—CCl^2H$; nascirender Wasserstoff (Zink und verdünnte Salzsäure) führt es in Acetaldehyd: $CH^3—COH$, über; Schwefelwasserstoff bildet damit durch directe Vereinigung farblose, bei 77° C. schmelzende Prismen oder Blätter von Chloralsulfhydrat, $CCl^3—CH\langle^{OH}_{SH}$.

Bei der Behandlung mit wässerigen Lösungen ätzender Alkalien, ätzender alkalischer Erden oder mit gebrannter Magnesia gehen das Chloral, das Chloralhydrat und andere unmittelbare Abkömmlinge des Chlorals in Chloroform und ameisensaures Salz über, z. B.:

$$\begin{array}{c}CCl^3\\|\\COH\end{array} + KOH = CCl^3H + H—CO.OK$$

Chloral — Kaliumhydroxyd — Chloroform — Ameisensaures Kalium

Chloralhydrat: $\begin{array}{l}CCl^3\\|\\COH + H^2O\end{array}$ oder $\begin{array}{l}CCl^3\\|\\CH\langle^{OH}_{OH}\end{array}$.

(C: 14,50; H: 1,81; O: 19,34; Cl: 64,35) oder ($CCl^3—COH$: 89,12; H^2O: 10,88.)

Syn.: *Chloralum hydratum, chloralum hydratum crystallisatum*, Trichloracetaldehydhydrat.

Darstellung. Behufs Gewinnung von Chloralhydrat bringt man 100 Thle. Chloralanhydrid mit 12 Thln. destillirten Wassers zusammen und lässt das auf etwa 50° C. erwärmte Gemisch langsam erkalten:

$$\underset{\text{Chloral (147,5)}}{\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ COH \end{matrix}} + \underset{\text{Wasser (18)}}{H^2O} = \underset{\text{Chloralhydrat (165,5)}}{\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CH\langle{}^{OH}_{OH} \end{matrix}}$$

Bei etwa 30 bis 35° C. scheiden sich alsdann zunächst lockere Krystalle von Chloralhydrat aus, von denen der flüssige, alsbald zu einer dichten, krystallinischen Masse erstarrende Theil leicht abgegossen werden kann. Mischt man das auf etwa 50° C. erwärmte Gemisch von Chloral und Wasser mit dem halben Volum erwärmten Chloroforms, so verwandelt sich beim langsamen Erkalten die ganze Masse allmälig in lockere Krystalle. Durch Umkrystallisation aus warmem Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Petroleumbenzin lässt sich das Chloralhydrat noch leichter in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten.

Eigenschaften. Das Chloralhydrat bildet farblose, rhomboëderähnliche Krystalle des monoklinen Systemes, vom specif. Gewicht 1,901, welche unter Verbreitung eines stechenden Geruches bei 58° C. schmelzen. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur besitzt das Chloralhydrat einen schwachen, etwas stechenden Geruch. In Wasser löst sich das Chloralhydrat mit Leichtigkeit auf (bei gewöhnlicher Temperatur löst 1 Thl. Wasser etwa 3 Thle. Chloralhydrat) zu einer schwach sauer reagirenden, unangenehm bitter, etwas ätzend schmeckenden Flüssigkeit. Auch in Alkohol und Aether ist das Chloralhydrat leicht löslich; Petroleumäther, Petroleumbenzin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nehmen nur in der Wärme beträchtlichere Mengen davon auf. Letztere Lösungen des Chloralhydrats zeigen, zum Unterschiede von der wässerigen Lösung, sämmtlich neutrale Reaction.

Das Chloralhydrat verflüchtigt sich in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur, reichlicher, wenn man es schmilzt, oder wenn man die wässerige Lösung desselben der Destillation unterwirft. Erhitzt man das Chloralhydrat über seinen Schmelzpunkt hinaus, so geräth es zwischen 96 und 98° ins Sieden, indem es dabei vollständig in Chloral und Wasser zerfällt. In Folge dieser Dissociation, welche das Chloralhydrat bei seinem Uebergang in Dampfform erleidet, ist die Dampfdichte desselben eine anomale. Letztere wurde bei 100° als 2,81 (Luft = 1) ermittelt, während der unzersetzten Verbindung $CCl^3—CH\langle{}^{OH}_{OH}$ die doppelte Dichte zukommen müsste. Die Dämpfe des Chloralhydrats sind nicht brennbar.

Gegen Oxydationsmittel, gegen Aetzalkalien, gegen Ammoniak, gegen nascirenden Wasserstoff und gegen saure schwefligsaure Alkalien verhält sich das Chloralhydrat wie das Chloral.

Sättigt man eine Lösung von 3 Thln. Chloralhydrat in 1 Thl. Wasser mit Schwefelwasserstoff, so entsteht eine krystallinische, unangenehm mercaptanartig riechende Masse, welche durch Umkrystallisation

aus Alkohol, Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff rhomboëdrische, bei 127 bis 128° C. schmelzende Krystalle von Chloralhydrosulfid: $(CCl^3—CH.OH)^2S$, liefert.

Erwärmt man das Chloralhydrat längere Zeit am Rückflusskühler mit concentrirter wässeriger Blausäure, so entsteht unter Abspaltung von Wasser Chloralcyanhydrat: $CCl^3—CH\langle^{CN}_{OH}$, welches nach dem Verdunsten im Vacuum als blumenkohlartige Masse zurückbleibt. Concentrirte Salzsäure führt das Chloralcyanhydrat in Trichlormilchsäure: $CCl^3—CH.OH—CO.OH$, über; Kalihydrat bildet in alkoholischer Lösung aus demselben Dichloressigsäure: $CHCl^2—CO.OH$.

Trägt man in eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Chloralhydrat (165,5 Gew.-Thle.) 1 Mol. Cyankalium (65 Gew.-Thle.[1]) ein, oder fügt man umgekehrt zu 1 Mol. Cyankalium, welches sich unter absolutem Alkohol befindet, 1 Mol. Chloralhydrat, so vollzieht sich unter heftigem Aufkochen und Entweichen von Blausäure eine lebhafte Reaction, als deren Resultat Dichloressigsäure-Aethyläther: $CHCl^2—CO.OC^2H^5$ (Siedepunkt 154 bis 157° C.), und dichloressigsaures Kalium: $CHCl^2—CO.OK$, hervorgehen:

$$\underset{\text{Chloralhydrat}}{CCl^3—CH\langle^{OH}_{OH}} + \underset{\text{Cyankalium}}{KCN} = \underset{\text{Dichloressigsäure}}{CHCl^2—CO.OH} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN}$$

$$\underset{\text{Dichloressigsäure}}{CHCl^2—CO.OH} + \underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} = \underset{\text{Dichloressigsäure-Aethyläther}}{CHCl^2—CO.OC^2H^5} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Ferrocyankalium (84 g) liefert die gleichen Producte wie Cyankalium, wenn es mit wässeriger Chloralhydratlösung (50 g Chloralhydrat, 250 g Wasser) am Rückflusskühler gekocht wird.

Mit Campher zusammen gerieben, bildet das Chloralhydrat eine dicke Flüssigkeit von der Consistenz des Glycerins, die durch Wasser allmälig wieder in die beiden Componenten zerlegt wird.

Das Chloralhydrat findet im ausgedehnten Maasse als schlaferregendes Mittel arzneiliche Anwendung. Man glaubte früher diese Wirkung des Chloralhydrats auf die leichte Zersetzbarkeit desselben in Chloroform und ameisensaures Salz (vergl. oben) zurückführen zu sollen, indem man annahm, dass das alkalisch reagirende Blut eine solche Spaltung veranlasse. Diese Erklärung der Chloralhydratwirkung hat sich jedoch als unzutreffend erwiesen.

Nach dem Genusse von Chloralhydrat tritt im Harne die in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Urochloralsäure: $C^7H^{12}Cl^2O^6$, auf.

---

[1]) Entsprechend 83 Gew.-Thln. käuflichen Cyankaliums.

Nachweis des Chloralhydrats.

Um den Nachweis des Chloralhydrats in einem Untersuchungsobjecte zu führen, unterwirft man letzteres nach genügender Verdünnung mit Wasser und nach Zusatz einer kleinen Menge Alkohol aus einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte der directen Destillation (I.). Sollte das Untersuchungsobject sauer oder alkalisch reagiren, so ist es vor der Destillation mit kohlensaurem Magnesium, bezüglich mit Weinsäure zu neutralisiren.

Zur weiteren Erkennung des in dem Destillate (I.) befindlichen Chloralhydrats koche man ersteres mit etwas gebrannter Magnesia etwa $1/2$ Stunde lang am Rückflusskühler (vergl. Fig. 15, s. S. 109) und unterwerfe hierauf das Gemisch von Neuem der Destillation (II.).

Durch das Kochen mit gebrannter Magnesia wird das eventuell vorhandene Chloralhydrat in Chloroform und ameisensaures Magnesium zerlegt:

$$2\,CCl^3{-}CH\langle^{OH}_{OH} + MgO = 2\,CHCl^3 + (H{-}CO.O)^2Mg + H^2O$$

Chloralhydrat — Magnesiumoxyd — Chloroform — Ameisensaures Magnesium — Wasser

Von diesen beiden Spaltungsproducten kann alsdann das Chloroform leicht nach den auf S. 107 angegebenen Reactionen in dem Destillate (II.) nachgewiesen werden. Zur Erkennung der gebildeten Ameisensäure dient der Destillationsrückstand von (II.). Zu diesem Behufe ist letzterer mit Wasser auszuziehen, die erzielte Lösung nach der Filtration auf ein kleines Volum einzudampfen und alsdann auf Ameisensäure zu prüfen (siehe dort).

Aus der Menge des nach obiger Gleichung gebildeten ameisensauren Magnesiums lässt sich auch die Menge des vorhanden gewesenen Chloralhydrats annähernd ermitteln. Zu diesem Behufe wasche man den Destillationsrückstand von (II.) sorgfältig mit heissem Wasser aus, und bestimme in dem eingedampften Filtrate das Magnesium in Gestalt von pyrophosphorsaurem Magnesium (vergl. I. anorgan. Thl., S. 542). Aus der Menge letzterer Verbindung ergiebt sich alsdann die entsprechende Menge Chloralhydrat nach dem Ansatze:

$$\underset{(222)}{Mg^2P^2O^7} : \underset{(662)}{4\,\begin{matrix}CCl^3\\ |\\ CH\langle^{OH}_{OH}\end{matrix}} = \text{gefundene Menge } Mg^2P^2O^7 : x$$

Zum qualitativen Nachweise des Chloralhydrats in dem Destillate (I.) kann man auch versuchen, das vorhandene Chloral durch Reduction mittelst Zink und Salzsäure in Acetaldehyd zu verwandeln, oder durch Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel zu erzeugen, indessen sind letztere Reactionen von geringerer Empfindlichkeit und Beweiskraft, als die im Vorstehenden beschriebene Ueberführung des Chlorals in Chloroform und ameisensaures Salz.

Prüfung des Chloralhydrats.

Das zu arzneilichen Zwecken bestimmte Chloralhydrat finde nur in Gestalt von lockeren, farblosen, vollkommen trocknen, an der Luft nicht feucht werdenden Krystallen Verwendung. Die sonstige Reinheit ergiebt sich aus folgenden Merkmalen:

Das Chloralhydrat schmelze bei 58° C. (vergl. I., anorg. Thl. S. 18); auf dem Platinbleche erhitzt, verflüchtige es sich vollständig, ohne dass die entweichenden Dämpfe sich dabei entzünden: Chloralalkoholat.

In Wasser löse sich das Chloralhydrat leicht auf, ohne dabei ölige Tropfen abzuscheiden. Beigemengtes Chloralalkoholat würde sich hierbei in öligen Tropfen ausscheiden, die sich nur langsam in Wasser lösen.

Neutrale Reaction. Die im Verhältnisse von 1 : 10 bereitete alkoholische (Alkohol von 90 bis 91 Proc.) Chloralhydratlösung verändere empfindliches, blaues Lackmuspapier durchaus nicht. Die wässerige Lösung besitzt schwach saure Reaction (vergl. oben).

Die im Verhältnisse von 1 : 10 bereitete alkoholische Chloralhydratlösung werde durch salpetersaure Silberlösung nicht getrübt: Salzsäure, Chlorverbindungen.

Erwärmt man das Chloralhydrat mit reiner concentrirter Schwefelsäure, so finde ohne Braunfärbung eine Zersetzung in Chloral und Wasser statt: fremde organische Chlorverbindungen, Chloralalkoholat etc.

Spiritus aetheris chlorati.

Syn.: *Spiritus salis dulcis*, *spiritus muriatico aethereus*, versüsster Salzgeist, weingeisthaltiger schwerer Salzäther.

Unter dem Namen „Salzgeist“ oder „Salzäther“ sind seit langer Zeit Flüssigkeiten im arzneilichen Gebrauche, welche je nach ihrer Bereitung sehr verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Als sogenannten leichten Salzgeist bezeichnete man ein Product der Einwirkung von Salzsäure auf Aethylalkohol, welches seiner chemischen Natur nach im Wesentlichen als eine Lösung von Chloräthyl: C^2H^5Cl, in Aethylalkohol zu betrachten ist (vergl. S. 116). Die Bereitungsweise dieser Flüssigkeit durch Destillation von Aethylalkohol mit concentrirter Salzsäure lehrte bereits Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert kennen. Die späteren Vorschriften von Glauber, Börhave, Pott, Rouelle, Wiegleb, Woulffe und Anderen sind nur Modificationen und Verbesserungen der von Basilius Valentinus gemachten Angaben.

Von jenem leichten Salzgeiste ist der sogenannte schwere Salzgeist oder schwere Salzäther zu unterscheiden, welcher durch Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol erzeugt wurde und seiner Natur nach als ein Gemenge von Abkömmlingen des Chlorals mit Acetal, Chloracetalen etc. zu betrachten ist.

Scheele und Westrumb, welche zuerst die Bereitung des schweren Salzäthers 1783 lehrten, unterwarfen ein erkaltetes Gemisch aus 10 Thln. absoluten Alkohols und 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure mit 13 Thln. Kochsalz und 6 bis 8 Thln. gepulverten Braunsteins der directen Destillation, schüttelten das Destillat mit Wasser, entwässerten das abgeschiedene Oel mit Chlorcalcium und rectificirten alsdann dasselbe.

Die gegenwärtig noch unter dem Namen „*Spiritus aetheris chlorati* etc.“ arzneilich verwandte Flüssigkeit ist zu betrachten als eine Lösung des sogenannten schweren Salzgeistes in Alkohol, d. h. als eine alkoholische Lösung einer Reihe von Producten, die durch Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol gebildet werden. Die Natur und das Mengenverhältniss dieser Producte ist ein verschiedenes, je nach der Art der Chloreinwirkung, je nach der Temperatur, welche dabei obwaltet, je nach der Dauer derselben und je nach der Stärke des verwendeten Aethylalkohols. Der nach der *Pharmacop. germ.* bereitete *Spiritus aetheris chlorati* enthält als wesentlichsten Bestandtheil Chloralhydrat und Chloralalkoholat, neben wechselnden Mengen von Chloräthyl, höheren Chlorsubstitutionsproducten des Aethans, Acetaldehyd, Essigsäure-Aethyläther, Acetal, Chlorsubstitutionsproducten des Acetals und anderen Verbindungen.

Darstellung. Nach der *Pharmacop. germ.* bringt man Braunstein in haselnussgrossen Stücken in solcher Menge in einen Kolben *a* (Fig. 23), dass

Fig. 23.



derselbe von einem Gemische aus 6 Thln. roher Salzsäure (vom specif. Gewichte 1,16 bis 1,17, entsprechend 30 bis 33 Proc. HCl) und 24 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. nicht bedeckt wird, sondern aus der Flüssigkeit hervorragt, verbindet alsdann den Kolben mit einem Liebig'schen Kühler und destillirt im Sandbade 25 Thle. ab. Das auf diese Weise gewonnene Destillat werde durch Schütteln mit etwas gelöschtem Kalk oder gebrannter Magnesia von freier Säure befreit und hierauf aus dem Wasserbade rectificirt, so dass 21 Thle. Destillat erhalten werden.

Nachstehende Gleichungen mögen einen Theil der zahlreichen Processe veranschaulichen, welche sich bei der Bereitung des *Spiritus aetheris chlorati* nach obiger Vorschrift vollziehen.

Das durch Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein nach obiger Bereitungsweise gebildete Chlor:

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4\,HCl} = \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} + \underset{\text{Manganchlorür}}{MnCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

führt einen Theil des Aethylalkohols in Chloral über, welches sich mit dem vorhandenen Wasser zu Chloralhydrat: $CCl^3—CH(OH)^2$, und mit Aethylalkohol zu Chloraläthylalkoholat: $CCl^3—CH\langle{}^{OH}_{O\,.\,C^2H^5}$, vereinigt:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} = \underset{\text{Aldehyd}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl}$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Chlor}}{6\,Cl} = \underset{\text{Chloral}}{C^2HCl^3O} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3\,HCl}$$

Ein anderer Theil des Aethylalkohols wird durch die oxydirende Wirkung des Chlors in Acetal: $CH^3—CH\langle{}^{O\,.\,C^2H^5}_{O\,.\,C^2H^5}$ (siehe S. 213), verwandelt, welches seinerseits in Folge der Substitution von Wasserstoffatomen durch Chlor theilweise in gechlorte Acetale: Mono-, Di- und Trichloracetal, übergeht:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{3\,C^2H^5.OH} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} = \underset{\text{Acetal}}{C^2H^4(O.C^2H^5)^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Das in dem *Spiritus aetheris chlorati* vorhandene Chloräthyl: C^2H^5Cl, verdankt seine Entstehung der Einwirkung der Salzsäure auf Aethylalkohol:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl} = \underset{\text{Chloräthyl}}{C^2H^5Cl} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Der grösste Theil des auf diese Weise gebildeten Chloräthyls erleidet jedoch durch Eintritt von Chlor an Stelle von Wasserstoff eine Umwandlung in chlorreichere Substitutionsproducte des Aethans.

Aus Vorstehendem wird zur Genüge ersichtlich sein, dass die Zusammensetzung des *Spiritus aetheris chlorati* eine sehr mannigfaltige und je nach den bei der Darstellung obwaltenden Bedingungen auch eine sehr schwankende sein muss. Schon kleine Schwankungen in der Destillationstemperatur oder kleine Unterschiede in der Ausführung der Destillation können nicht nur bewirken, dass der eine oder der andere obiger Processe bald mehr oder minder in den Vordergrund tritt, sondern dass sich nebenher noch weitere Reactionen, wie Bildung von Acetaldehyd, Essigsäure, Essigsäure-Aethyläther etc., vollziehen.

Da die Hauptmenge des angewendeten Aethylalkohols bei obiger Bereitungsweise unverändert überdestillirt, so bildet das schliesslich resultirende Destillat nur eine mehr oder minder stark verdünnte alkoholische Lösung obiger Producte.

Eigenschaften. Der *Spiritus aetheris chlorati* ist eine farblose, völlig flüchtige, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätherischem Geruche und brennendem Geschmacke.

Das specif. Gewicht desselben beträgt 0,838 bis 0,842.

Der *Spiritus aetheris chlorati* werde in gut verschlossenen, kleinen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Spiritus aetheris chlorati* ergiebt sich durch die vollkommene Farblosigkeit, die vollständige Flüchtigkeit, die

neutrale Reaction, das richtige specif. Gewicht und das Nichtgetrübtwerden durch salpetersaure Silberlösung. Eine Beimengung von *Spiritus aetheris nitrosi* würde sich in dem *Spiritus aetheris chlorati* leicht bei der Schichtung des letzteren mit einem gleichen Volumen frisch bereiteter Eisenvitriollösung durch eine an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten allmälig eintretende braune Zone zu erkennen geben (siehe dort).

Bromal: CBr^3 | COH.

(C: 8,54; H: 0,36; O: 5,69; Br: 85,41.)

Syn.: *Bromalum, bromalum anhydricum*, Tribromacetaldehyd.

Geschichtliches. Das Bromal und das Bromalhydrat ist im Jahre 1832 von Löwig entdeckt worden.

Darstellung. Die Darstellung des Bromals geschieht in einer ähnlichen Weise, wie die des Chlorals, indem man Brom im dampfförmigen Zustande in Aethylalkohol so lange einleitet, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff nachlässt. Das auf diese Weise schliesslich resultirende Product wird alsdann zunächst der Destillation im Wasserbade, schliesslich im Sandbade unterworfen, und werden hierbei die zwischen 165 und 180° C. übergehenden Fractionen gesondert. Aus letzterem Antheile lässt sich dann das Bromal durch wiederholte fractionirte Destillation rein erhalten.

Neben Bromal und Bromwasserstoff entstehen bei der Einwirkung von dampfförmigem Brom auf Aethylalkohol als Nebenproducte: Bromäthyl: C^2H^5Br, bromirte Bromäthyle, Bromoform: $CHBr^3$, Bromkohlenstoff: CBr^4, Dibromessigsäure: $CHBr^2—CO.OH$, etc.

Das Bromal kann auch in der Weise bereitet werden, dass man nach und nach 30 bis 40 Thle. flüssigen Broms in 10 Thle. gut abgekühlten, absoluten Aethylalkohols einträgt und das Gemisch 12 bis 14 Tage bei Seite stellt. Nach dieser Zeit destillirt man von dem Gemische $^3/_4$ ab, mischt den Destillationsrückstand mit 2 Thln. warmen destillirten Wassers, lässt die Flüssigkeit 12 bis 24 Stunden in einer flachen Schale stehen und sammelt alsdann die ausgeschiedenen Krystalle von Bromalhydrat. Die auf diese Weise gewonnenen Krystalle können leicht durch Umkrystallisation gereinigt und durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure in Bromalanhydrid übergeführt werden.

Eigenschaften. Das Bromal ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung bei 172 bis 173°C. siedet und bei — 20° noch nicht erstarrt. In seinem Verhalten zeigt dasselbe die grösste Aehnlichkeit mit dem Chloral. Mit Wasser liefert das Bromal ein krystallinisches Hydrat, das Bromalhydrat: $CBr^3—CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, welches durch Umkrystallisiren in grosse Krystalle von der Form des Kupfervitriols verwandelt werden kann. Dieselben schmelzen bei 53,5° C., sind nicht unzersetzt destillirbar, sondern zerfallen schon bei 100 bis 110° in Bromal und Wasser.

Bei der Behandlung mit ätzenden Alkalien geht das Bromal in Bromoform und in ameisensaures Salz über; bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Tribromessigsäure: $CBr^3—CO.OH$.

Wird Bromal mit absolutem Alkohol gemischt, so entsteht unter starker Erwärmung Bromaläthylalkoholat: $CBr^3—CH\langle{}^{OH}_{O.C^2H^5}$, als ein in dicken Nadeln krystallisirender, bei 44° C. schmelzender Körper.

Das Bromalhydrat findet nur sehr beschränkte arzneiliche Anwendung, da es als schlaferregendes Mittel dem Chloralhydrat bedeutend nachsteht.

Ein dem Chloral und Bromal entsprechendes Jodal (Trijodacetaldehyd): $CJ^3—COH$, ist bis jetzt nicht dargestellt worden.

Der Propionsäurealdehyd: $CH^3—CH^2—COH$ (Propylaldehyd, Propylidenoxyd), welcher bei der Oxydation des normalen Propylalkohols entsteht, ist eine farblose, bei 49° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,8074 bei 21° C.

Der normale Buttersäurealdehyd: $CH^3—CH^2—CH^2—COH$ (normaler Butylaldehyd, Butylidenoxyd), entsteht bei der trocknen Destillation eines innigen Gemenges aus den Calciumsalzen der normalen Buttersäure und der Ameisensäure.

Farblose, bei 75° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,834 bei 0°.

Butylchloral: $C^4H^5Cl^3O$.

(C: 27,35; H: 2,85; O: 9,12; Cl: 60,68.)

Syn.: *Butylochloratum, chloralum butyli*, Trichlorbutylaldehyd (Crotonchloral).

Geschichtliches. Das Butylchloral ist im Jahre 1870 durch Krämer und Pinner entdeckt und zunächst als Crotonchloral bezeichnet worden, da man dasselbe als Trichlorcrotonsäurealdehyd: $C^4H^3Cl^3O$, betrachtete. Die späteren Untersuchungen von Pinner (1875) zeigten jedoch, dass diese Verbindung zwei Atome Wasserstoff mehr enthält, als man ursprünglich annahm, mithin dieselbe nicht als ein Abkömmling des Crotonsäurealdehyds: C^4H^6O, sondern des normalen Buttersäurealdehyds: C^4H^8O, zu betrachten und daher als Trichlorbutylaldehyd oder Butylchloral zu bezeichnen ist.

Darstellung. Behufs Gewinnung des Butylchlorals leitet man in Acetaldehyd, besser noch Paraldehyd (siehe S. 212) einen langsamen Strom trocknen Chlorgases so lange ein, als dasselbe noch davon absorbirt wird. Im Anfange der Operation ist eine sehr sorgfältige Abkühlung des Aldehyds erforderlich, gegen Ende derselben muss die Flüssigkeit vorsichtig erwärmt werden, schliesslich sogar die Temperatur auf 100° steigen. Die Reinigung der durch Ein-

wirkung von Chlor auf Aldehyd erhaltenen Producte kann durch fractionirte Destillation geschehen, jedoch ist es vortheilhafter, das Rohproduct mit concentrirter Schwefelsäure zu schütteln und nur die sich abhebende obere Schicht zu fractioniren oder, falls man die obere Schicht von der Schwefelsäure nicht trennen kann, die ganze Masse der Destillation zu unterwerfen.

Die Bildung des Butylchlorals ist wahrscheinlich auf folgende Gleichungen zurückzuführen:

a) $2\,C^2H^4O = C^4H^6O + H^2O$
Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Wasser

b) $C^4H^6O + 2\,Cl = C^4H^5ClO + HCl$
Crotonaldehyd, Chlor, Monochlorcrotonaldehyd, Chlorwasserstoff

c) $C^4H^5ClO + 2\,Cl = C^4H^5Cl^3O$
Monochlorcrotonaldehyd, Chlor, Trichlorbutylaldehyd oder Butylchloral

Eigenschaften. Das Butylchloral bildet eine farblose, ölige, eigenthümlich, dem Chloral ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 163 bis 165° C. siedet.

Mit Wasser verbindet sich das Butylchloral zu einem krystallinischen Hydrat, $C^4H^5Cl^3O + H^2O$; mit Aethylalkohol geht es nur schwierig eine Verbindung ein.

Aetzende Alkalien führen das Butylchloral in Dichlorallylen (Siedepunkt 75° C.) und in ameisensaures Salz über:

$C^4H^5Cl^3O + 2\,KOH = C^3H^4Cl^2 + H{-}CO.OK + H^2O + KCl$
Butylchloral, Kaliumhydroxyd, Dichlorallylen, Ameisensaures Kalium, Wasser, Chlorkalium

Salpetersäure verwandelt das Butylchloral in Trichlorbuttersäure: $C^4H^5Cl^3O^2$, welche in farblosen, strahlig vereinigten, bei 44° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Butylchloralhydrat: $C^4H^5Cl^3O + H^2O$.

(C: 24,80; H: 3,62; O: 16,54; Cl: 55,04) oder ($C^4H^5Cl^3O$: 90,70; H^2O: 9,30).

Syn.: *Butylochloralum hydratum*, *chloralum butyli hydratum*, (Crotonchloralhydrat).

Bringt man das Butylchloral (9 Thle.) mit Wasser (1 Thl.) zusammen, so vereinigt es sich mit letzterem, wenn auch nicht so schnell, wie das gewöhnliche Chloral, zu einer festen, krystallinischen Masse, welche leicht durch Umkrystallisation aus heissem Wasser zu reinigen ist. Das Butylchloralhydrat bildet aus Wasser umkrystallisirt blendend weisse, seideglänzende, sehr dünne, süsslich riechende, bitterlich schmeckende Blättchen, welche bei 78° C. schmelzen.

Das Butylchloralhydrat ist in kaltem Wasser schwer (etwa 1 : 20), in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich mit grosser Leichtigkeit. In Alkohol löst sich das Butyl-

chloralhydrat leicht auf, und krystallisirt aus dieser Lösung unverändert wieder heraus. Seine Dämpfe greifen die Schleimhäute und die Augen heftig an.

Gegen Agentien verhält sich das Butylchloralhydrat ebenso, wie das Butylchloral.

Das Butylchloralhydrat findet arzneiliche Anwendung, da es in ähnlicher Weise wirkt, wie das gewöhnliche Chloralhydrat.

Prüfung. Das Butylchloralhydrat bilde weisse, lockere, vollkommen trockne Krystallblättchen, welche vollkommen flüchtig sind und bei 78° C. schmelzen.

Die alkoholische Lösung (1 : 10) besitze neutrale Reaction und werde auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung nicht getrübt: Salzsäure, fremde Chlorverbindungen.

Beim gelinden Erwärmen mit concentrirter, reiner Schwefelsäure trete keine Braunfärbung, sondern nur eine Abscheidung von farblosen, öligen Tropfen des Butylchlorals ein: fremde Chlorverbindungen.

Der Isobuttersäurealdehyd: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH-COH$ (Isobutylaldehyd, Isobutylidenoxyd), welcher bei der Oxydation des normalen Isobutylalkohols gebildet wird, siedet bei 61 bis 62° C., und hat bei 0° ein specif. Gewicht von 0,8226.

Der normale Valeriansäurealdehyd: $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-COH$, siedet bei 102° C.; der Isovaleriansäurealdehyd: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH-CH^2-COH$ (Valeral), bei 92,5° C.; der Capronsäurealdehyd: $C^6H^{12}O$ (Hexylaldehyd), bei 121° C.

Der Oenanthylsäurealdehyd: $C^7H^{14}O$ (Heptylaldehyd, Oenanthaldehyd, Oenanthol), wird durch trockne Destillation des Ricinusöles erhalten. Derselbe siedet bei 152° C., und hat ein specif. Gewicht von 0,827.

Der Palmitinsäurealdehyd: $C^{16}H^{32}O$ (Palmitylaldehyd, Cetylaldehyd), ist eine weisse, krystallinische, bei 52° C. schmelzende Masse.

2. Doppelaldehyde: $C^nH^{2n-2}O^2$ oder $C^nH^{2n}(COH)^2$.

Ebenso wie man die einfachen Aldehyde betrachten kann als Kohlenwasserstoffe, in denen ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe COH ersetzt ist, kann man die Doppelaldehyde ansehen als Kohlenwasserstoffe, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch die Gruppe COH ersetzt sind.

Die Doppelaldehyde bilden die intermediären Oxydationsproducte der primären Glycole. Bei der Oxydation liefern sie zweibasische Säuren.

In ihrem Verhalten zeigen die Doppelaldehyde grosse Aehnlichkeit mit den einfachen Aldehyden.

Als das Anfangsglied der Reihe der Doppelaldehyde: $C^nH^{2n}O^2$, ist der Aldehyd der Oxalsäure, das Glyoxal: $\begin{matrix}COH\\|\\COH\end{matrix}$, zu betrachten.

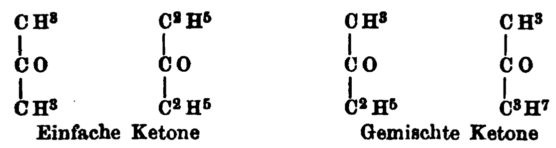
Das **Glyoxal**: $\begin{array}{l}COH\\ |\\ COH\end{array}$, entsteht neben **Glycolsäure**: $\begin{array}{l}CH^2.OH\\ |\\ CO.OH\end{array}$, **Glyoxylsäure**: $\begin{array}{l}COH\\ |\\ CO.OH\end{array}$, und **Oxalsäure**: $\begin{array}{l}CO.OH\\ |\\ CO.OH\end{array}$, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylenglycol und auf Aethylalkohol.

Das Glyoxal ist eine farblose, zerfliessliche Masse, welche bei der Oxydation zunächst **Glyoxylsäure**: $\begin{array}{l}COH\\ |\\ CO.OH\end{array}$, als syrupartige Flüssigkeit, und weiter **Oxalsäure**: $\begin{array}{l}CO.OH\\ |\\ CO.OH\end{array}$, liefert.

Ausser dem Glyoxyl kennt man von Doppelaldehyden, $C^nH^{2n-2}O^2$, bis jetzt nur noch den Aldehyd der Bernsteinsäure, den Succinaldehyd: $C^2H^4(COH)^2$, als farblose, bei 201 bis 203° C. siedende Flüssigkeit.

g. Ketone.
(Acetone.)

Als Ketone oder Acetone bezeichnet man eine Gruppe organischer Verbindungen, welche aus zwei einwerthigen Alkoholradicalen bestehen, die durch die zweiwerthige Gruppe CO, „die **Carbonylgruppe**", zusammengehalten werden. Sind die beiden Alkoholradicale in den Ketonen die **gleichen**, so bezeichnet man letztere als **einfache Ketone**, sind dieselben von einander **verschieden**, so nennt man sie **gemischte Ketone**, z. B.:



Einfache Ketone — Gemischte Ketone

Die Ketone stehen auch in naher Beziehung zu den Aldehyden, indem man sie auffassen kann als Aldehyde, in denen das Wasserstoffatom der Gruppe COH durch ein einwerthiges Alkoholradical ersetzt ist, z. B.:



Acetaldehyd — Dimethylketon

Wie bereits S. 126 erörtert, sind die Ketone die ersten Oxydationsproducte der secundären Alkohole, indem bei vorsichtiger Oxydation die für diese Verbindungen charakteristische Gruppe CH.OH durch Verlust zweier Wasserstoffatome in CO übergeht, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + H^2O$$

Secundärer Propylalkohol Sauerstoff Dimethylketon Wasser

Behandelt man umgekehrt die Ketone wieder mit nascirendem Wasserstoff, z. B. die wässerige oder die verdünnte alkoholische Lösung derselben mit Natriumamalgam, so nehmen sie zwei Atome Wasserstoff auf und gehen dadurch wieder in secundäre Alkohole über, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Dimethylketon Wasserstoff Secundärer Propylalkohol

Ausser durch vorsichtige Oxydation der secundären Alkohole lassen sich die Ketone noch durch folgende allgemeine Darstellungsweisen bereiten:

1. Durch trockne Destillation der Calciumsalze der einbasischen Säuren $C^nH^{2n}O^2$ (der Fettsäuren). Aus dem Calciumsalze nur e i n e r einbasischen Säure entsteht dabei ein e i n f a c h e s K e t o n, aus den Calciumsalzen zweier verschiedener Säuren dagegen ein g e m i s c h t e s K e t o n, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} CH^3—CO.O \\ CH^3—CO.O \end{matrix}\right\} Ca = CH^3—CO—CH^3 + CaCO^3$$

Essigsaures Calcium Dimethylketon Kohlensaures Calcium

$$\left.\begin{matrix} CH^3—CO.O \\ CH^3—CO.O \end{matrix}\right\} Ca + \left.\begin{matrix} C^2H^5—CO.O \\ C^2H^5—CO.O \end{matrix}\right\} Ca = 2(CH^3—CO—C^2H^5) + 2\,CaCO^3$$

Essigsaures Calcium — Propionsaures Calcium — Methyl-Aethylketon — Kohlensaures Calcium

Den auf diese Weise gebildeten gemischten Ketonen sind jedoch immer grössere oder kleinere Mengen der entsprechenden einfachen Ketone beigemengt.

2. Durch Einwirkung der Zinkverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale (siehe S. 69) auf die Chloride einbasischer Säuren, z. B.:

$$Zn(CH^3)^2 + 2\,CH^3—COCl = 2\,CH^3—CO—CH^3 + ZnCl^2$$

Zinkmethyl Acetylchlorid Dimethylketon Chlorzink

Viele Ketone (besonders die, welche eine Methylgruppe: CH^3, enthalten) gehen ebenso wie die Aldehyde mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirbare Verbindungen ein. Auf ammoniakalische Silberlösung wirken dieselben nicht ein, ebensowenig liefern sie bei der Behandlung mit Kalihydrat den Aldehydharzen ähnliche Körper. Durch Oxydationsmittel werden die Ketone im Vergleiche mit den Aldehyden nur schwierig angegriffen. Energische Oxydationsmittel, wie z. B. dichromsaures Kalium und Schwefelsäure, spalten die Ketone, und verwandeln sie dabei in mindestens zwei Säuren von meist ungleichem Kohlenstoffgehalte, indem

die Gruppe CO mit dem einen Alkoholradicale in Verbindung bleibt und mit diesem zusammen in die entsprechende einbasische Säure übergeht, während das andere Alkoholradical für sich oxydirt wird.

Ist das von dem Carbonyl: CO, abgespaltene Alkoholradical das Radical eines normalen primären Alkoholes, z. B.:

$$CH^3—CH^2—, \quad CH^3—CH^2—CH^2— \text{ etc.},$$

so geht es bei der Oxydation in eine einbasische Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalte über, ist dasselbe dagegen das Radical eines secundären Alkoholes, z. B.:

$$—CH{<}^{CH^3}_{CH^3}, \quad —CH{<}^{C^2H^5}_{CH^3} \quad \text{etc.},$$

so verwandelt sich dieses zunächst in ein Keton, welches dann bei weiterer Oxydation abermals gespalten wird, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^2—CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2—CH^3 \end{matrix} + 3O = \begin{matrix} CH^2—CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Diäthylketon Sauerstoff Propionsäure Essigsäure

$$\begin{matrix} CH^3 \; CH^3 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ CO \\ | \\ CH \\ \diagup\diagdown \\ CH^3 \; CH^3 \end{matrix} + 2O = \begin{matrix} CH^3 \; CH^3 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Diisopropylketon Sauerstoff Isobuttersäure Dimethylketon

Sind die beiden Alkoholradicale in einem Keton verschiedene, wie bei den gemischten Ketonen, so bleibt bei der Oxydation die Gruppe CO bei dem kohlenstoffärmeren Alkoholradicale. Methylhaltige Ketone liefern daher bei der Oxydation stets Essigsäure.

Das kohlenstoffärmste Keton ist das Dimethylketon oder Aceton: $CH^3—CO—CH^3$, welches von allen Ketonen am besten untersucht ist.

Dimethylketon: $CH^3—CO—CH^3$.

(C: 62,07; H: 10,34; O: 27,59.)

Syn.: *Acetonum, spiritus pyro-aceticus, liquor pyro-aceticus, alcohol aceti,* Aceton, Essigalkohol, Mesitalkohol, Mesitgeist.

Geschichtliches. Das Auftreten von Aceton bei der Destillation des essigsauren Bleis scheint schon im 15. Jahrhundert beobachtet zu sein.

Bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts, wo das Aceton von Neuem als *Spiritus pyro-aceticus* auftauchte, hat man demselben jedoch wenig Beachtung zu Theil werden lassen.

Die Zusammensetzung des Acetons ermittelte erst Liebig im Jahre 1832, nachdem er zuvor gelehrt hatte, dasselbe im reinen Zustande darzustellen.

Das Aceton kommt vor in dem Harne der Diabetiker. Es bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes und ist daher im rohen Methylalkohol und im rohen Holzessig enthalten. Auch andere organische, kohlenstoffreiche Stoffe liefern bei der trocknen Destillation Aceton, namentlich wenn letztere unter Zusatz von Aetzkalk zur Ausführung gelangt, so z. B. Zucker, Gummi, Weinsäure, Citronensäure etc.

Aceton wird ferner gebildet bei der Oxydation des secundären Propylalkohols (siehe S. 228), bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid (vergl. oben), und besonders bei der trocknen Destillation der essigsauren Salze.

In beträchtlichen Quantitäten wird rohes Aceton auch gewonnen bei der Darstellung des Anilins aus Nitrobenzol, mittelst Essigsäure und Eisen.

Darstellung. Um Aceton darzustellen, erhitzt man am besten trocknes essigsaures Calcium in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase oder zweckmässiger noch in einer flachen eisernen Retorte oder in einem eisernen Rohre zur schwachen Rothgluth:

$$\left.\begin{matrix} CH^3—CO.O \\ CH^3—CO.O \end{matrix}\right\} Ca = CH^3—CO—CH^3 + CaCO^3$$

Essigsaures Calcium — Aceton — Kohlensaures Calcium

Das auf diese Weise bei sorgfältiger Abkühlung erhaltene Destillat wird mit Chlorcalcium entwässert, alsdann der fractionirten Destillation unterworfen, und hierbei die zwischen 56 und 58° übergehenden Antheile gesondert.

Um das Aceton vollkommen chemisch rein zu erhalten, ist es erforderlich, das in obiger Weise gereinigte Product durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natrium in die krystallinische Doppelverbindung mit letzterem überzuführen, diese abzupressen, mit Alkohol und Aether zu waschen, zu trocknen und alsdann durch Destillation mit concentrirter Sodalösung wieder zu zerlegen. Das hierbei übergehende Aceton ist hierauf mit Chlorcalcium zu entwässern und schliesslich zu rectificiren.

Eigenschaften. Das Aceton ist eine farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich angenehm riechende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare, brennbare Flüssigkeit von brennendem, an Pfeffermünze erinnerndem Geschmacke. Aus wässeriger Lösung kann das Aceton leicht durch Zusatz leicht löslicher Salze, wie Chlorcalcium, kohlensaures Kalium etc. wieder abgeschieden werden.

Das Aceton siedet bei 56° C. und hat ein specif. Gewicht von 0,814 bei 0°, von 0,8008 bei 15° C.

Das Aceton löst, ähnlich wie der Alkohol, viele in Wasser unlösliche Stoffe auf, wie z. B. Harze, Farbstoffe, Fette, Kampher etc.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich das Aceton, ähnlich wie der Aldehyd, zu krystallinischen acetonschwefligsauren Salzen. Bei der Oxydation liefert das Aceton Essigsäure: $CH^3—CO.OH$, und Ameisensäure: $H—CO.OH$ (siehe oben); ein Theil der Ameisensäure wird jedoch weiter zu Kohlensäureanhydrid und Wasser oxydirt.

Wird das Aceton in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so geht es in Isopropylalkohol: $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! CH.OH$ (siehe S. 174), über. Neben letzterer Verbindung entsteht hierbei noch **Pinakon** (Hexylenglycol):

$$C^6H^{12}(OH)^2 \text{ oder } \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C.OH \atop \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C.OH ,$$

eine farblose, krystallinische, bei 38° C. schmelzende, bei 171 bis 172° siedende Masse, welche aus Wasser in grossen, quadratischen, bei 42° C. schmelzenden Tafeln: $C^6H^{12}(OH)^2 + 6H^2O$, krystallisirt.

Starke Mineralsäuren, wie concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure, ferner ätzende Alkalien, Aetzkalk, spalten bei gelindem Erwärmen aus zwei oder mehreren Molecülen Aceton Wasser ab und erzeugen so kohlenstoffreichere Verbindungen. Die Hauptproducte hierbei sind: **Mesityloxyd**: $C^6H^{10}O$ ($2C^3H^6O$ minus H^2O), eine farblose, pfeffermünzartig riechende, bei 130° C. siedende Flüssigkeit; **Phoron**: $C^9H^{14}O$ ($3C^3H^6O$ minus $2H^2O$), prismatische Krystalle, die bei 28° C. schmelzen und bei 196° sieden, und **Mesitylen**: C^9H^{12} ($3C^3H^6O$ minus $3H^2O$), ein farbloses, bei 163° siedendes Oel.

Lässt man mit Ammoniakgas gesättigtes Aceton längere Zeit stehen, so bilden sich die sogenannten **Acetonbasen**, z. B.: **Diacetonamin**: $C^6H^{11}O.NH^2$, Triacetonamin: $C^9H^{18}O^2.NH$, etc.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Aceton in **Acetonchlorid** oder **Methylchloracetol**: $CH^3—CCl^2—CH^3$, eine farblose, bei 69 bis 70° C. siedende Flüssigkeit. Chlor wirkt substituirend auf das Aceton ein.

Das Aceton findet nur eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Acetons ergiebt sich durch das richtige specif. Gewicht: 0,8008 bei 15° C., den richtigen Siedepunkt: 56° C., die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaction und die klare Löslichkeit in Wasser (empyreumatische Beimengungen verursachen eine Trübung), Alkohol und Aether.

Schüttelt man das zu prüfende Aceton mit etwas Chlorcalcium oder mit frisch geglühter Pottasche, so zeige sich kein Feuchtwerden letzterer Salze: Wassergehalt.

Die Homologen des Acetons haben bis jetzt, mit Ausnahme des Methylnonylketons, keine praktische Verwendung gefunden. Dieselben bilden bis zu

einem Gehalte von 11 Atomen Kohlenstoff sämmtlich farblose, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten. Die kohlenstoffreicheren Glieder der Reihe der Ketone, mit 13 und mehr Atomen Kohlenstoffgehalt, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallinisch.

Das Methyläthylketon: $CH^3—CO—C^2H^5$, siedet bei 81° C.; das Methylpropylketon: $CH^3—CO—CH^2—CH^2—CH^3$, bei 100 bis 101° C.; das Methylisopropylketon: $CH^3—CO—CH\langle{}^{CH^3}_{CH^3}$, bei 93,5°; das Diäthylketon (Propion): $C^2H^5—CO—C^2H^5$, bei 100 bis 101°; das Methylnormalbutylketon: $CH^3—CO—C^4H^9$, bei 127° C.; das Dipropylketon (Butyron): $C^3H^7—CO—C^3H^7$, bei 144° C.; das Diisopropylketon:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\rangle CH—CO—CH\langle\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix},$$

bei 124 bis 126° C.; das Methylnormalpentylketon: $CH^3—CO—C^5H^{11}$, bei 155 bis 156° C.; das Methylisoamylketon: $CH^3—CO—C^5H^{11}$, bei 144° C.; das Methylnormalhexylketon: $CH^3—CO—C^6H^{13}$, bei 171° C.; das Diisobutylketon (Valeron): $C^4H^9—CO—C^4H^9$, bei 181 bis 182° C.; das Diamylketon (Capron): $C^5H^{11}—CO—C^5H^{11}$, bei 220 bis 221° C.; das Dihexylketon (Oenanthon): $C^6H^{13}—CO—C^6H^{13}$, bei 254 bis 255° C.

Methylnonylketon: $CH^3—CO—C^9H^{19}$.

Das Methylnonylketon bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles der Gartenraute (*Ruta graveolens*). Aus diesem Oele kann das Keton leicht abgeschieden werden, wenn man ersteres mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium schüttelt, und alsdann die hierbei entstehende krystallinische Doppelverbindung, nach dem Abpressen, mit Sodalösung zerlegt.

Künstlich lässt sich das Methylnonylketon darstellen durch trockne Destillation eines innigen Gemenges aus essigsaurem und caprinsaurem Calcium:

$$\begin{matrix} C^9H^{19}—CO.O \\ C^9H^{19}—CO.O \end{matrix}\Big\}Ca + \begin{matrix} CH^3—CO.O \\ CH^3—CO.O \end{matrix}\Big\}Ca = 2(CH^3—CO—C^9H^{19}) + 2CaCO^3$$

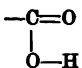
Caprinsaures Calcium — Essigsaures Calcium — Methylnonylketon — Kohlensaures Calcium

Das Methylnonylketon ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, blau fluorescirendes, angenehm riechendes Oel, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Es siedet bei 224° C. und besitzt ein specif. Gewicht von 0,8295 bei 17,5° C.

Bei der Oxydation liefert das Methylnonylketon Essigsäure: $CH^3—CO.OH$, und Nonylsäure (Pelargonsäure): $C^9H^{18}O^2$.

h. Organische Säuren.

Die organischen Säuren sind im Allgemeinen aufzufassen als Kohlenwasserstoffe, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch die einwerthige, die organischen Säuren charakterisirende Gruppe CO.OH oder



„die Carboxylgruppe" ersetzt sind. Je nachdem in dem Molecüle einer organischen Säure ein, zwei, drei oder mehrere Carboxylgruppen: CO.OH, enthalten sind, bezeichnet man dieselbe als eine ein-, zwei-, drei- oder mehrbasische Säure [1]), z. B.:

CH^3—CO.OH	C^2H^5—CO.OH	$CH^2(CO.OH)^2$	$C^2H^4(CO.OH)^2$
Essigsäure	Propionsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure
Einbasische Säuren		Zweibasische Säuren	

$C^3H^5(CO.OH)^3$
Tricarballylsäure
Dreibasische Säure

Die Basicität der organischen Säuren bemisst sich somit nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen: CO.OH, während die Atomigkeit der Alkohole von der Anzahl der in dem Molecüle derselben enthaltenen Hydroxylgruppen: OH, abhängig ist (siehe S. 123).

1. Einbasische Säuren: $C^nH^{2n}O^2$ oder C^nH^{2n+1}—CO.OH.

(Reihe der Fettsäuren, Ameisensäurereihe, Essigsäurereihe.)

Die Reihe der einbasischen Säuren $C^nH^{2n}O^2$ oder die Reihe der Fettsäuren oder der fetten Säuren (mit letzterem Namen belegt, weil die kohlenstoffreicheren Glieder derselben wichtige Bestandtheile der Fette bilden) umfasst Glieder von 1 bis 30 Kohlenstoffatomen. Das Anfangsglied dieser Säurereihe, die Ameisensäure: H—CO.OH, ist die Wasserstoffverbindung des Carboxyls: CO.OH, die übrigen Glieder derselben sind aufzufassen als Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe (Ethane), in welchen je ein Atom Wasserstoff durch Carboxyl: CO.OH, ersetzt ist. Da in den einbasischen Säuren nur je eine Carboxylgruppe vorhanden ist, so hat man dieselben auch als Monocarbonsäuren bezeichnet.

Die Zahl der einbasischen Säuren (Carboxylderivate), welche sich von den Ethanen ableitet, ist ebenso gross, als die Zahl der einatomigen Alkohole (Hydroxylderivate), die diese Kohlenwasserstoffe zu bilden vermögen. Vom Methan: CH^4, und vom Aethan: C^2H^6, leitet sich nur je ein einatomiger Alkohol und daher auch nur je eine einbasische Säure

---

[1]) Ueber den Begriff der Basicität der Säuren im Allgemeinen vergleiche I. anorg. Thl., S. 82.

ab, vom Propan: C^3H^8, dagegen deren je zwei, vom Butan: C^4H^{10}, deren je vier etc.

Die Anzahl der theoretisch möglichen einbasischen Säuren eines bestimmten Kohlenstoffgehaltes ist dagegen nur ebenso gross, als die der primären, einatomigen Alkohole desselben Kohlenstoffgehaltes, da nur letztere ohne Aenderung des Kohlenstoffgehaltes bei der Oxydation in einbasische Säuren übergehen. So existirt z. B. von einem Gehalte von 3 Atomen Kohlenstoff: C^3, nur eine einbasische Säure, weil es von dem gleichen Kohlenstoffgehalte nur einen primären einatomigen Alkohol giebt; von einem Gehalte von 4 Atomen Kohlenstoff: C^4, nur zwei einbasische Säuren, da von den 4 einatomigen Alkoholen dieses Kohlenstoffgehaltes nur zwei primärer Natur sind etc.

Vorkommen. Die einbasischen Säuren $C^nH^{2n}O^2$, die sogenannten Fettsäuren, finden sich in der Natur in grosser Verbreitung, und zwar sowohl im Pflanzenreiche, als auch im Thierreiche. Das Vorkommen dieser Säuren im freien Zustande ist nur ein beschränktes im Vergleiche mit dem in Gestalt von Salzen und zusammengesetzten Aethern.

Bildung und Darstellung. Von den allgemeinen Darstellungsmethoden, deren man sich zur Gewinnung der einbasischen Säuren bedient, sind die nachstehenden die wichtigsten und gebräuchlichsten:

1. Durch Oxydation der einatomigen, primären Alkohole, wobei zunächst ein Aldehyd und bei weiterer Oxydation eine einbasische Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte entsteht (vergl. S. 125 und S. 126).

2. Durch Erhitzen der Nitrile (Cyanverbindungen der Alkoholradicale, in denen der Kohlenstoff des Cyans: CN, an ein Kohlenstoffatom des Alkoholradicales gebunden ist) mit Kalilauge oder mit rauchender Salzsäure, wobei die Cyangruppe: CN, unter Abspaltung des Stickstoffs in Gestalt von Ammoniak, in die Carboxylgruppe: CO.OH, übergeht, z. B.:

$$\underset{\text{Acetonitril}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CN\end{matrix}} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Essigsaures Kalium}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OK\end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3}$$

$$\underset{\text{Propionitril}}{\begin{matrix}C^2H^5\\|\\CN\end{matrix}} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Propionsäure}}{\begin{matrix}C^2H^5\\|\\CO.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Chlorammonium}}{NH^4Cl}$$

3. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf ein Gemisch der Natrium- und der Zinkverbindungen einwerthiger Alkoholradicale. Ein solches Gemisch entsteht unter Abscheidung von Zink, wenn man Natrium auf die Zinkverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale (vergl. S. 69) einwirken lässt, z. B.:

$$\underset{\text{Zinkäthyl}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Zn} + \underset{\text{Natrium}}{2\,Na} = \underset{\text{Natriumäthyl}}{2\,C^2H^5Na} + \underset{\text{Zink}}{Zn}$$

$$\underset{\text{Natriumäthyl}}{C^2H^5Na} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO^2} = \underset{\text{Propionsaures Natrium}}{C^2H^5—CO.ONa}$$

4. Ein werthvolles Material zur Darstellung zahlreicher Glieder der *einbasischen* Säuren $C^nH^{2n}O^2$ bilden die im Pflanzen- und Thierreiche natürlich vorkommenden zusammengesetzten Aether derselben. Werden *letztere* mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge erwärmt, so werden dieselben derartig zerlegt, dass sich neben dem betreffenden Alkohol das Kaliumsalz der mit diesem verbundenen einbasischen Säure bildet (vergl. dort), z. B.:

$$C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3 + 3KOH = 3C^{18}H^{35}KO^2 + C^3H^5(OH)^3$$

Stearinsäure-Glycerinäther; Kalium-hydroxyd; Stearinsaures Kalium; Glycerin

Aus den auf diese Weise erhaltenen Kaliumsalzen kann alsdann *die* betreffende Säure leicht durch Salzsäure oder eine andere Mineralsäure im freien Zustande abgeschieden werden, z. B.:

$$C^{18}H^{35}KO^2 + HCl = C^{18}H^{36}O^2 + KCl$$

Stearinsaures Kalium; Chlorwasserstoff; Stearinsäure; Chlorkalium

Da die natürlich vorkommenden zusammengesetzten Aether häufig nicht einheitlicher Natur sind, sondern aus Gemengen von zusammengesetzten Aethern verschiedener Säuren bestehen, wie z. B. die Fette, so sind im letzteren Falle die daraus abgeschiedenen Säuren naturgemäss ebenfalls Gemenge verschiedener Glieder der Fettsäurereihe. Die Trennung der einzelnen Säuren, welche in derartigen Gemengen enthalten sind, ist meist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, ja theilweise sogar vorläufig ganz unmöglich.

Sind zwei kohlenstoffärmere, flüchtige Säuren von einander zu *scheiden*, so kann dies durch fractionirte Destillation oder durch partielle Sättigung und darauf folgende Destillation geschehen. Zu *letzterem* Zwecke neutralisirt man die eine Hälfte des Säuregemisches oder dessen wässeriger Lösung mit kohlensaurem Kalium, fügt alsdann die andere Hälfte hinzu und unterwirft schliesslich die so erhaltene wässerige Flüssigkeit so lange der directen Destillation, als noch sauer reagirendes Destillat übergeht. Das Destillat enthält alsdann im Wesentlichen diejenige der beiden Säuren, welche bei niedrigerer Temperatur siedet und den geringeren Kohlenstoffgehalt besitzt, während in dem Destillationsrückstande hauptsächlich das Kaliumsalz der höher siedenden, kohlenstoffreicheren Säure verbleibt. Durch Wiederholung dieser Operationen sowohl mit dem so gewonnenen Destillate, als auch mit der aus dem Destillationsrückstande wieder abgeschiedenen Säure kann schliesslich eine vollständige Trennung derselben herbeigeführt werden. — Enthält das Säuregemisch jedoch Essigsäure, so bleibt dieselbe stets als essigsaures Kalium im Destillationsrückstande.

Sind kohlenstoffärmere, flüchtige Fettsäuren von kohlenstoffreicheren, nicht flüchtigen zu scheiden, so kann dies durch Destillation mit Wasserdämpfen geschehen. Hiermit gehen die flüchtigen Fettsäuren über, be-

finden sich also in dem Destillate, während die nicht flüchtigen in dem Rückstande verbleiben.

Die Scheidung kohlenstoffreicherer Fettsäuren von einander geschieht gewöhnlich nach Entfernung der Oelsäure (siehe dort), welche dieselben meist nach ihrer Abscheidung aus den zusammengesetzten Aethern zu begleiten pflegt, durch die Methode der fractionirten oder partiellen Fällung. Zu diesem Zwecke löst man das Säuregemenge in Alkohol, fällt aus dieser Lösung nur einen sehr kleinen Theil (etwa $^1/_{10}$) durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Baryum oder essigsaurem Magnesium als Baryum- oder Magnesiumsalz und trennt alsdann diesen Niederschlag (a) von der Lösung (b), welche noch den grössten Theil des Säuregemisches enthält. Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag (a) besteht hauptsächlich aus dem Baryum- bezüglich Magnesiumsalze der kohlenstoffreichsten Fettsäure. Wiederholt man diese Fällung mehrfach mit der abfiltrirten Lösung (b), so entstehen Niederschläge, welche nach und nach immer ärmer an dem Baryum-, bezüglich Magnesiumsalze der kohlenstoffreichsten Fettsäure, dafür aber entsprechend reicher an den Salzen der Fettsäuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte werden, bis schliesslich in der alkoholischen Lösung nur noch von der kohlenstoffärmsten Säure vorhanden ist.

Behufs vollständiger Trennung der einzelnen Säuren von einander durch partielle Fällung ist es jedoch nothwendig, aus den einzelnen fractionirt gefällten Niederschlägen die Säure durch Salzsäure wieder abzuscheiden und mit der so ausgeschiedenen Säure dann diese partiellen Fällungen von Neuem vorzunehmen.

Die Anfangsglieder der Fettsäurereihe sind bis zu einem Gehalte von 10 Atomen Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und bei der Destillation ohne Zersetzung flüchtig. Die Fettsäuren mit einem Gehalte von 10 und mehr Kohlenstoffatomen sind dagegen feste, krystallinische, nicht unverändert flüchtige Körper. Während ferner die flüssigen Fettsäuren sich leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, ist dies bei den kohlenstoffreicheren, festen Säuren nur wenig oder gar nicht der Fall.

Die Löslichkeit der fetten Säuren in Wasser und in Alkohol nimmt im Allgemeinen mit dem steigenden Kohlenstoffgehalte schnell ab, so dass die kohlenstoffreichsten Glieder nicht allein in Wasser unlöslich sind, sondern sich auch nur schwer in Alkohol lösen. Der Siedepunkt und der Schmelzpunkt der fetten Säuren steigt mit dem wachsenden Kohlenstoffgehalte.

Von den Gliedern der Fettsäurereihe sind bis jetzt dargestellt worden:

Ameisensäure	CH^2O^2	oder	H—CO.OH
Essigsäure	$C^2H^4O^2$	„	CH^3—CO.OH
Propionsäure	$C^3H^6O^2$	„	C^2H^5—CO.OH
Buttersäuren	$C^4H^8O^2$	„	C^3H^7—CO.OH
Valeriansäuren	$C^5H^{10}O^2$	„	C^4H^9—CO.OH
Capronsäuren	$C^6H^{12}O^2$	„	C^5H^{11}—CO.OH
Oenanthylsäuren	$C^7H^{14}O^2$	„	C^6H^{13}—CO.OH
Caprylsäuren	$C^8H^{16}O^2$	„	C^7H^{15}—CO.OH
Pelargonsäure	$C^9H^{18}O^2$	„	C^8H^{17}—CO.OH
Caprinsäure	$C^{10}H^{20}O^2$	„	C^9H^{19}—CO.OH
Undecylsäure	$C^{11}H^{22}O^2$	„	$C^{10}H^{21}$—CO.OH
Laurinsäure	$C^{12}H^{24}O^2$	„	$C^{11}H^{23}$—CO.OH
Tridecylsäure	$C^{13}H^{26}O^2$	„	$C^{12}H^{25}$—CO.OH
Myristinsäure	$C^{14}H^{28}O^2$	„	$C^{13}H^{27}$—CO.OH
Pentadecylsäure	$C^{15}H^{30}O^2$	„	$C^{14}H^{29}$—CO.OH
Palmitinsäure	$C^{16}H^{32}O^2$	„	$C^{15}H^{31}$—CO.OH
Margarinsäure	$C^{17}H^{34}O^2$	„	$C^{16}H^{33}$—CO.OH
Stearinsäure	$C^{18}H^{36}O^2$	„	$C^{17}H^{35}$—CO.OH
—	—		—
Arachinsäure	$C^{20}H^{40}O^2$	„	$C^{19}H^{39}$—CO.OH
—	—		—
Behensäure	$C^{22}H^{44}O^2$	„	$C^{21}H^{43}$—CO.OH
—	—		—
—	—		—
Hyänasäure	$C^{25}H^{50}O^2$	„	$C^{24}H^{49}$—CO.OH
—	—		—
Cerotinsäure	$C^{27}H^{54}O^2$	„	$C^{26}H^{53}$—CO.OH
—	—		—
—	—		—
Melissinsäure	$C^{30}H^{60}O^2$	„	$C^{29}H^{59}$—CO.OH

Ameisensäure: CH^2O^2 oder $\begin{matrix} H \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$.

(C: 26,09; H: 4,35; O: 69,56.)

Syn.: *Acidum formicicum*, *acidum formicarum*, Hydrocarbonsäure, Formoxylhydrat, Formylsäure.

Geschichtliches. Schon im 16. Jahrhundert machte Otto Brunfels darauf aufmerksam, dass aus den Ameisenhaufen ein saurer, blaue Pflanzenfarben röthender Dunst aufsteige. Die Säure selbst lehrte jedoch erst J. Wray (1670), nach Anderen Samuel Fischer (1670) durch Destillation mit Wasserdämpfen daraus abscheiden. Die Verschiedenheit der Ameisensäure von der Essigsäure wies Marggraf im Jahre 1749 durch eine Untersuchung der Säure selbst und ihrer Salze nach.

Die Entdeckung der künstlichen Darstellung der Ameisensäure durch Oxydation von Weinsäure mittelst Braunstein und Schwefelsäure ist das Verdienst von Döbereiner (1822), das ihrer näheren Untersuchung besonders von Berzelius und Liebig.

Vorkommen. Die Ameisensäure findet sich im freien Zustande in den Ameisen (besonders in *Formica rufa*), in den Giftorganen und Brennstacheln mancher Insecten, in den Processionsraupen (*Bombyx processionea*), in den Brennhaaren der Nesseln (*Urtica urens* und *dioica*), im Harn, im Guano, in den Früchten von *Sapindus saponaria*, in den Tamarinden, in den Fichtennadeln, im Terpentin, im Terpentinöl, in einigen Mineralwässern (z. B. von Brückenau, Prinzhofen, Weilbach), in Torfmooren (z. B. von Marienbad), in alter Knochenkohle etc. Als Glycerid kommt dieselbe in dem Crotonöl und vielleicht noch einigen anderen fetten Oelen vor.

Bildung. Die Ameisensäure tritt häufig auf als das Oxydationsproduct kohlenstoffreicherer Verbindungen, wie z. B. von Zucker, Stärke, Gummi, Eiweisskörpern, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, vielen Säuren der Milchsäurereihe etc. Sie wird ferner gebildet bei der Oxydation des Methylalkohols (vergl. S. 134), sowie bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Chloroform, Bromoform, Jodoform und Chloral (siehe dort). Synthetisch lässt sich die Ameisensäure darstellen durch längeres Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit Kohlenoxyd auf 100° C.:

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} = \underset{\text{Ameisens. Kalium}}{H{-}CO.OK}$$

Auf der gleichen Reaction beruht die Bildung von ameisensaurem Salze, beim Leiten von Kohlenoxyd in höchst concentrirte Kalilauge bei 100° C., sowie in besonders reichlicher Menge beim Leiten von Kohlenoxyd über Natronkalk bei 200 bis 210° C.

Ueberlässt man metallisches Kalium der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid, welches sich unter einer mit lauwarmem Wasser abgesperrten Glocke befindet, so geht dasselbe in ein Gemisch von kohlensaurem und ameisensaurem Salz über:

$$\underset{\text{Kalium}}{2K} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{2CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Ameisensaures Kalium}}{H{-}CO.OK} + \underset{\text{Saures kohlensaures Kalium}}{KHCO^3}$$

Ameisensäure entsteht ferner bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine concentrirte, wässerige Lösung von kohlensaurem Ammonium; beim Kochen eines Gemenges von Zinkstaub, kohlensaurem Zink und Kalilauge; bei der Aufbewahrung der wässerigen Blausäure (siehe dort), sowie beim Erhitzen der Oxalsäure (siehe unten), oder bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf ihre mit einem Uransalze versetzte wässerige Lösung.

Darstellung. Die älteste Darstellungsmethode der Ameisensäure ist die durch Destillation der Ameisen mit Wasser, wodurch jedoch nur eine sehr verdünnte, wässerige Lösung derselben erzielt wird. Bessere Ausbeute an Ameisensäure giebt die Destillation von Stärke (1 Thl.) mit Braunstein (4 Thle.), concentrirter Schwefelsäure (4 Thle.) und Wasser (4 Thle.) — Verfahren von Liebig.

Am zweckmässigsten geschieht die Darstellung der Ameisensäure nach der von Berthelot angegebenen Methode aus Oxalsäure.

Wird die Oxalsäure für sich erhitzt, so entstehen nur geringe Mengen von Ameisensäure:

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \\ \text{Oxalsäure} \end{matrix} = \begin{matrix} CO^2 \\ \text{Kohlensäureanhydrid} \end{matrix} + \begin{matrix} H{-}CO.OH \\ \text{Ameisensäure} \end{matrix}$$

Die Ausbeute daran nähert sich jedoch der theoretischen, wenn man Oxalsäure mit möglichst entwässertem Glycerin erhitzt. Zu diesem Behufe erhitzt man in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte ein Gemisch gleicher Theile krystallisirter Oxalsäure und möglichst wasserfreien käuflichen Glycerins so lange im Wasserbade, bis keine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid mehr stattfindet. Hierauf verdünnt man mit Wasser und destillirt im Sandbade oder auf dem Drahtnetze eine dem zugesetzten Wasserquantum entsprechende Menge Flüssigkeit ab.

Werden Glycerin und Oxalsäure in der angegebenen Weise erhitzt, so wird unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zunächst ein Glycerinäther der Ameisensäure, Glycerinmonoformiat, gebildet, welcher durch Einwirkung von Wasser alsdann in Glycerin und Ameisensäure zerfällt:

a. $$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \\ \text{Oxalsäure} \end{matrix} + \begin{matrix} C^3H^5(OH)^3 \\ \text{Glycerin} \end{matrix} = \begin{matrix} CO^2 \\ \text{Kohlensäure-} \\ \text{anhydrid} \end{matrix} + \begin{matrix} H^2O \\ \text{Wasser} \end{matrix} + \begin{matrix} C^3H^5\begin{cases}(OH)^2 \\ O.CHO\end{cases} \\ \text{Glycerinmono-} \\ \text{formiat} \end{matrix}$$

b. $$\begin{matrix} C^3H^5\begin{cases}(OH)^2 \\ O.CHO\end{cases} \\ \text{Glycerinmono-} \\ \text{formiat} \end{matrix} + \begin{matrix} H^2O \\ \text{Wasser} \end{matrix} = \begin{matrix} C^3H^5(OH)^3 \\ \text{Glycerin} \end{matrix} + \begin{matrix} H{-}CO.OH \\ \text{Ameisensäure} \end{matrix}$$

Die Einwirkung der Oxalsäure auf Glycerin beginnt bereits bei etwa 70° C., und ist bei 90 bis 100° C. im vollen Gange.

Trägt man Oxalsäure in Glycerin ein, welches auf 100 bis 110° C. erhitzt ist, so tritt sofort eine starke Entwickelung von Kohlensäureanhydrid ein und gleichzeitig destillirt eine sehr verdünnte Ameisensäure über, indem ein Theil des gebildeten Glycerinmonoformiats durch das Krystallwasser der Oxalsäure im Sinne obiger Gleichung b. zerlegt wird. Fügt man, nachdem die Entwickelung von Kohlensäureanhydrid nachgelassen hat, ohne Aenderung der Temperatur, von Neuem Oxalsäure zu, so geht eine etwas concentrirtere Ameisensäure über, indem einestheils das Krystallwasser der neu zugesetzten Oxalsäure wieder Glycerinmonoformiat zerlegt, andererseits letzteres aber auch durch die auf diese Weise entwässerte Oxalsäure wieder neu gebildet wird. Durch mehrfach wiederholten Zusatz von Oxalsäure steigt schliesslich die Concentration der überdestillirenden Säure so weit, dass dieselbe 56 Procent H—CO.OH enthält.

Durch vorsichtiges Erhitzen von Glycerin mit entwässerter Oxalsäure in der im Vorstehenden beschriebenen Weise gelingt es allmälig, eine Ameisensäure von 75 Proc. H—CO.OH zu gewinnen. Um die Ameisensäure im wasserfreien Zustande zu erhalten, kann man der leichten Zersetzbarkeit wegen nicht eines ihrer Salze mit concentrirter Schwefelsäure destilliren, sondern man führt die nach obigen Darstellungsmethoden gewonnene wasserhaltige Säure durch Neutralisation mit Bleioxyd oder mit Bleiweiss in das Bleisalz über und zersetzt letzteres im vollkommen trocknen Zustande bei 100° durch Schwefel-

wasserstoffgas. Man nimmt diese Operation in einer tubulirten mit Kühlvorrichtung verbundenen Retorte vor, die man im Wasserbade erhitzt. Die hierbei überdestillirende wasserfreie Ameisensäure:

$(H—CO.O)^2Pb$ +	H^2S	= PbS	+ 2H—CO.OH
Ameisensaures Blei	Schwefelwasserstoff	Schwefelblei	Ameisensäure

wird durch Rectification über trocknes ameisensaures Blei von gelöstem Schwefelwasserstoff befreit.

Ameisensäure von 70 Proc. kann auch durch Auflösen darin von entwässerter Oxalsäure bei gelinder Wärme entwässert werden. Beim Erkalten krystallisirt wasserhaltige Oxalsäure aus, und kann alsdann die abgegossene Säure für sich destillirt werden.

Eigenschaften. Die reine Ameisensäure ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruche und stark saurem Geschmacke. Unter 0° erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse, welche erst bei + 8,5° C. wieder schmilzt. Die Ameisensäure siedet bei 99° C. und besitzt nach Liebig ein specif. Gewicht von 1,2353 bei 15° C. (nach Kopp 1,2227 bei 0°). Ihr Dampf ist brennbar. Auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen.

Mit Wasser und mit Alkohol mischt sich die Ameisensäure in allen Mengenverhältnissen. Bringt man je ein Molecül Wasser (28,1 Gew.-Thle.) und Ameisensäure (71,9 Gew.-Thle.) zusammen, so entsteht ohne Entwickelung von Wärme Ameisensäurehydrat: $H—CO.OH + H^2O$, als eine farblose, bei 107° C. siedende, bei — 15° C. noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Letzteres Ameisensäurehydrat ist vielleicht als Formyltrihydrat: $CH(OH)^3$, zu betrachten. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt die Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser:

H—CO.OH =	CO	+ H^2O
Ameisensäure	Kohlenoxyd	Wasser

Chlor, Ozon, ozonbildende Körper, Chromsäure, übermangansaures Kalium, sowie die Oxyde edler Metalle (Quecksilberoxyd, Silberoxyd) zersetzen die Ameisensäure unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, z. B.:

H—CO.OH +	2Cl =	CO^2 +	2HCl
Ameisensäure	Chlor	Kohlensäure-anhydrid	Chlorwasserstoff

H—CO.OH +	HgO =	CO^2 +	H^2O +	Hg
Ameisensäure	Quecksilberoxyd	Kohlensäure-anhydrid	Wasser	Quecksilber

Erhitzt man die Ameisensäure mit überschüssigem Aetzalkali (oder am besten mit Baryumhydroxyd), so wird unter Entwickelung von Wasserstoff oxalsaures Salz erzeugt:

2H—CO.OH =	2H +	CO.OH | CO.OH
Ameisensäure	Wasserstoff	Oxalsäure

Erkennung. Der Nachweis der Ameisensäure im freien oder gebundenen Zustande beruht auf der reducirenden Wirkung, welche dieselbe

auf Verbindungen edler Metalle ausübt: **Erwärmt** man die wässerige Lösung der Ameisensäure oder die eines ihrer Salze:

1. Mit Quecksilberchloridlösung, so entsteht eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Quecksilberchlorür:

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H{-}CO.OH} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{2\,HgCl^2} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg^2Cl^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl}$$

2. Mit fein vertheiltem Quecksilberoxyd, so findet unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid Abscheidung von metallischem Quecksilber (Graufärbung) statt:

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H{-}CO.OH} + \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

3. Mit salpetersaurer Silberlösung, so findet Schwärzung, in Folge einer Ausscheidung von metallischem Silber, statt:

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H{-}CO.OH} + \underset{\text{Salpetersaures Silber}}{2\,AgNO^3} = \underset{\text{Silber}}{2\,Ag} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO^3} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO^2}$$

Die Bestimmung des Gehaltes an reiner Ameisensäure: H—CO.OH, in der wässerigen Lösung derselben, kann in ähnlicher Weise zur Ausführung gelangen, wie die der Essigsäure im *Acetum concentratum* (siehe dort).

Die Ameisensäure findet Verwendung zur Darstellung von Ameisensäure-Aethyläther (Rumessenz, siehe dort). Eine verdünnte alkoholische Lösung derselben ist als *Spiritus formicarum* und als *Tinctura formicarum* im arzneilichen Gebrauche.

Die Eigenschaft der Ameisensäure, stark antiseptisch zu wirken, hat bis jetzt keine praktische Anwendung gefunden.

Spiritus formicarum.

(Ameisenspiritus.)

Darstellung. 10 Thle. frisch gesammelter und zerriebener Ameisen werden zwei Tage lang mit einem Gemische von 15 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. und 15 Thln. Wasser macerirt und alsdann hiervon aus einer Destillirblase 20 Thle. abdestillirt.

Der auf diese Weise bereitete Ameisenspiritus ist eine klare, farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit von saurer Reaction, welche neben freier Ameisensäure (0,7 — 1 Proc.) kleine Mengen ätherischen Oeles und Ameisensäure-Aethyläthers enthält.

Mischt man 20 Thle. dieses Ameisenspiritus mit 1 Thl. Bleiessig, so findet eine reichliche, fast die ganze Flüssigkeit anfüllende Ausscheidung feiner Nadeln von ameisensaurem Blei: $(H{-}CO.O)^2Pb$, statt.

Tinctura formicarum.

(Ameisentinctur.)

Darstellung. 2 Thle. frisch gesammelter und zerriebener Ameisen werden durch mehrtägige Digestion mit 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. extrahirt.

Die Ameisentinctur ist eine braune, eigenthümlich riechende, sauer reagirende Flüssigkeit. Dieselbe enthält freie Ameisensäure, ätherisches Ameisenöl, Fett, Farbstoffe etc.

Salze der Ameisensäure, Formiate.

Die Ameisensäure ist eine starke einbasische Säure, ihre Salze — Formiate — sind sämmtlich in Wasser löslich und meist gut krystallisirbar. Am schwersten löslich ist das Bleisalz (1 : 36) und das Quecksilberoxydulsalz (1 : 520). Die neutralen ameisensauren Salze entsprechen der Formel $H—CO.O\overset{I}{M}$ ($\overset{I}{M}$ = einwerthiges Metall). Man kennt indessen auch eine kleine Anzahl saurer Salze der Ameisensäure, welche jedoch nur schwierig rein zu erhalten sind. Letztere entsprechen in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $H—CO.O\overset{I}{M} + H—CO.OH$.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln die ameisensauren Salze Kohlenoxydgas; mit Kalihydrat geschmolzen, liefern sie unter Entwickelung von Wasserstoff oxalsaures Kalium (vergl. oben); beim Erwärmen reduciren sie Silber- und Quecksilbersalze unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid.

Man erhält die ameisensauren Salze durch Auflösen der betreffenden Metalloxyde, Metallhydroxyde oder kohlensauren Salze in verdünnter, wässeriger Ameisensäure.

Ameisensaures Kalium: H—CO.OK (Kaliumformiat), ist nur schwierig im krystallisirten Zustande zu erhalten. Vierseitige, zerfliessliche Säulen. Das saure ameisensaure Kalium: H—CO.OK + H—CO.OH, entsteht durch Auflösen des neutralen Kaliumsalzes in erwärmter, concentrirter Ameisensäure. Nadelförmige Krystalle, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind.

Ameisensaures Natrium, $H—CO.ONa + H^2O$ (Natriumformiat), bildet zerfliessliche, rhombische Tafeln oder Prismen. Das saure ameisensaure Natrium: H—CO.ONa + H—CO.OH, gleicht dem entsprechenden Kaliumsalze.

Ameisensaures Ammonium: $H—CO.ONH^4$ (Ammoniumformiat), krystallisirt in zerfliesslichen, rechtwinkligen Säulen. Bei 180° zerfällt es in Blausäure und Wasser:

$$H—CO.ONH^4 = CNH + 2H^2O.$$

Ameisensaures Calcium: $(H—CO.O)^2Ca$ (Calciumformiat), krystallisirt beim langsamen Verdunsten in sechsseitigen Säulen, die sich in 8 bis 10 Thln. Wasser lösen.

Ameisensaures Baryum: $(H—CO.O)^2Ba$ (Baryumformiat), krystallisirt in luftbeständigen, stark glänzenden, rhombischen Säulen; ameisensaures Strontium: $(H—CO.O)^2Sr + 2H^2O$ (Strontiumformiat), in farblosen, rhombischen Krystallen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Ameisensaures Blei: $(H—CO.O)^2Pb$ (Bleiformiat), krystallisirt in langen, glänzenden, rhombischen, in Wasser ziemlich schwer löslichen (1 : 36) Nadeln. Wegen dieser geringen Löslichkeit wird das ameisensaure Blei gefällt, wenn man eine gesättigte Lösung von essigsaurem Blei mit Ameisensäure oder mit einem ameisensauren Salze versetzt; dasselbe kann daher zur Trennung von Ameisensäure und Essigsäure dienen.

Ameisensaures Magnesium: $(H—CO.O)^2Mg + 2H^2O$ (Magnesiumformiat), bildet feine durchscheinende Nadeln; ameisensaures Zink: $(H—CO.O)^2Zn + 2H^2O$ (Zinkformiat), farblose, luftbeständige, monoklinoëdrische Krystalle, die sich 1:24 in Wasser von 19° C. lösen; ameisensaures Cadmium: $(H—CO.O)^2Cd + 2H^2O$ (Cadmiumformiat), ist isomorph dem Zinksalze und dem in röthlichen Tafeln krystallisirenden Manganformiat: $(H—CO.O)^2Mn + 2H^2O$.

Ameisensaures Eisenoxyd: $(H—CO.O)^6Fe^2$ (Ferriformiat), entsteht beim Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in Ameisensäure und Verdunsten der Lösung unter 70° C. Gelbrothes, lockeres Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist.

Ameisensaures Aluminium: $(H—CO.O)^6Al^2$(?) (Aluminiumformiat), bleibt als eine gummiartige Masse zurück, wenn man die durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von ameisensaurem Baryum und schwefelsaurem Aluminium erhaltene Lösung bei niederer Temperatur verdunstet.

Ameisensaures Kupfer: $(H—CO.O)^2Cu + 4H^2O$ (Kupferformiat), krystallisirt in grossen, blauen, durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen, die in 7 bis 8 Thln. Wasser löslich sind.

Ameisensaures Quecksilber. Schüttelt man wässerige Ameisensäure mit Quecksilberoxyd, so löst sich letzteres in grosser Menge auf zu einer klaren Flüssigkeit, welche ameisensaures Quecksilberoxyd: $(H—CO.O)^2Hg$ (Mercuriformiat), enthält. Erwärmt man diese Lösung gelinde, oder lässt man sie längere Zeit kalt stehen, so erstarrt sie zu einem Brei weisser Krystallblättchen von ameisensaurem Quecksilberoxydul: $(H—CO.O)^2Hg^2$ (Mercuroformiat), während Kohlensäureanhydrid entweicht. Letzteres Salz erleidet jedoch allmälig eine weitere Zersetzung in Quecksilber, Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure.

Ameisensaures Silber: $H—CO.OAg$ (Silberformiat), scheidet sich in weissen Krystallen aus, wenn man die nicht zu verdünnte Lösung eines ameisensauren Alkalis mit salpetersaurer Silberlösung versetzt. Beim Erwärmen zerfällt das Salz in Silber, Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure.

Essigsäure: $C^2H^4O^2$ oder $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}$.

(C: 40,0; H: 6,66; O: 53,34.)
(Methylcarbonsäure.)

Geschichtliches. Die mit dem Namen „Essig" bezeichnete verdünnte Essigsäure war bereits im Alterthume bekannt und findet daher als solche im alten Testamente wiederholentlich Erwähnung. Die Reinigung des Essigs durch Destillation lehrte Geber (8. Jahrhundert). Die Darstellung concentrirteren Essigs durch trockne Destillation essigsaurer Salze, besonders des essigsauren Kupfers und des essigsauren Bleies, wurde erst im 15. Jahrhundert durch Basilius Valentinus und durch andere Alchemisten bekannt.

Der Holzessig wird schon von Glauber (1648) erwähnt, ist jedoch erst am Ende des vorigen Jahrhunderts näher untersucht. Die Krystallisirbarkeit der Essigsäure beobachtete Graf Laurageais (1759), indessen machten erst Westendorf (1772) und besonders Lowitz (1789 bis 1793) eingehendere Angaben über die Bereitung der krystallisirten Essigsäure, des sogenannten Eisessigs.

Vorkommen. Die Essigsäure kommt theils frei, theils gebunden an Kalium und Calcium vor in dem Safte vieler Pflanzen, besonders der Bäume. Auch im thierischen Organismus findet sich dieselbe, wie z. B. im Schweiss, in den Drüsensäften, in der Muskelflüssigkeit, im Harn etc. Als Glycerid kommt die Essigsäure vor im Crotonöl, in dem Oele von *Evonymus europaeus* und in anderen fetten Oelen; als Octyläther in den ätherischen Oelen von *Heracleum giganteum* und *Heracleum sphondylium*.

Bildung. Essigsäure wird in grösserer oder kleinerer Menge erzeugt bei einer beträchtlichen Anzahl von Zersetzungen organischer Verbindungen. Sie entsteht z. B. bei der Oxydation zahlreicher organischer Körper, ebenso wenn letztere in Fäulniss übergehen oder mit Aetzkali geschmolzen oder der trocknen Destillation unterworfen werden.

Essigsäure wird ferner gebildet bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Natriummethyl (vergl. S. 234):

$$CH^3Na + CO^2 = CH^3{-}CO.ONa,$$

ebenso bei der Zersetzung von Acetonitril (Cyanmethyl) durch Kaliumhydroxyd oder durch Salzsäure (vergl. S. 234):

$$CH^3{-}CN + H^2O + KOH = CH^3{-}CO.OK + NH^3$$
$$CH^3{-}CN + 2H^2O + HCl = CH^3{-}CO.OH + NH^4Cl.$$

Reichliche Mengen von Essigsäure liefert ferner der Aethylalkohol unter dem Einflusse oxydirender Agentien (vergl. unten).

Um Essigsäure darzustellen, bedient man sich mehrerer Methoden, deren Art verschieden ist, je nach dem Grade der Reinheit und der Con-

centration, welche das zu erzielende Product besitzen soll. Reine Essigsäure wird stets aus wasserfreien essigsauren Salzen gewonnen; verdünnte, mit verschiedenen anderen Producten gemengte, durch Oxydation von Aethylalkohol oder durch trockne Destillation vegetabilischer Stoffe, besonders des Holzes.

Reine Essigsäure.

Syn.: *Acidum aceticum*, *acidum aceticum concentratum*, *acetum glaciale*, Eisessig, Essigsäurehydrat.

Die Bereitung reiner Essigsäure geschah früher durch trockne Destillation von essigsaurem Kupfer oder durch Destillation von essigsaurem Blei mit Schwefelsäure oder mit saurem schwefelsaurem Kalium. Gegenwärtig unterwirft man zu diesem Zwecke gewöhnlich ein Gemisch aus entwässertem essigsaurem Natrium und concentrirtester Schwefelsäure der Destillation.

Darstellung. Um das essigsaure Natrium: CH^3—$CO.ONa + 3H^2O$, behufs Verwendung zur Darstellung von reiner Essigsäure, von seinem Krystallwasser vollständig zu befreien, erhitzt man dasselbe bei mässigem Feuer, unter stetem Umrühren, in einem eisernen Kessel oder Grapen. Das essigsaure Natrium schmilzt hierbei zunächst in seinem Krystallwasser (75°) und verwandelt sich dann allmälig in ein weisses, lockeres, wasserfreies Pulver (120° C.), welches schliesslich gegen 300° von Neuem schmilzt. Das Erhitzen des essigsauren Natriums ist bis zu letzterem Punkte fortzusetzen, da ohne vorheriges vollständiges Schmelzen leicht etwas Wasser davon zurückgehalten wird. Allzu starke Erhitzung ist jedoch zu vermeiden, da hierdurch eine theilweise Zersetzung des entwässerten Salzes bewirkt wird. 60 Thle. derartig entwässerten, nach dem Erstarren fein zerriebenen, essigsauren Natriums: CH^3—$CO.ONa$ (entsprechend etwa 100 Thln. krystallisirten essigsauren Natriums: CH^3—$CO.ONa + 3H^2O$), werden alsdann zur Darstellung von Essigsäure noch warm in eine trockne, tubulirte Retorte gebracht und letztere derartig in eine Sandcapelle gestellt, dass unter dem Boden sich eine 2 bis 3 cm hohe Sandschicht befindet und der grösste Theil der Retorte von Sand umgeben ist (Fig. 24, siehe f. S.). Nachdem die Retorte mit einer Vorlage versehen ist, welche sich an den Retortenhals möglichst anschliesst und in die letzterer bis zur Wölbung hineinreicht (Fig. 25, s. f. S.), giesse man durch den Tubus der Retorte auf das erkaltete essigsaure Natrium allmälig 70 Thle. arsenfreier Schwefelsäure vom specif. Gewichte 1,842 bis 1,845, bereitet durch Mischen von 20 Thln. rauchender Schwefelsäure mit 50 Thln. englischer Schwefelsäure. Ein Lutiren der Vorlage ist nicht erforderlich; die Abkühlung derselben ist durch kaltes Wasser, welches auf ein die Vorlage bedeckendes Tuch fliesst, zu bewirken.

Hat die Schwefelsäure das essigsaure Salz gleichmässig durchzogen, so bewirke man die Destillation durch mässiges, directes Feuer. Da die ersten Antheile des Destillates stets noch kleine Mengen von Wasser und auch von Salzsäure enthalten, wenn das angewendete essigsaure Natrium oder die Schwefelsäure chlorhaltig war, so ist die anfänglich übergehende Essigsäure so lange gesondert aufzufangen und zu verwerfen, als sie sich nicht frei von diesen Verunreinigungen erweist. Um letzteres zu constatiren, prüfe man das anfäng-

liche Destillat von Zeit zu Zeit auf seine Lösungsfähigkeit von möglichst frischem Citronenöl, ebenso auf die Abwesenheit von Chlor (siehe unter Prüfung der Essigsäure).

Erweist sich das anfängliche Destillat frei von Wasser und Chlorwasserstoff, so wechsele man die Vorlage, und setze alsdann die Destillation bei mässigem Feuer so lange fort, bis die Hauptmenge der der Theorie nach zu



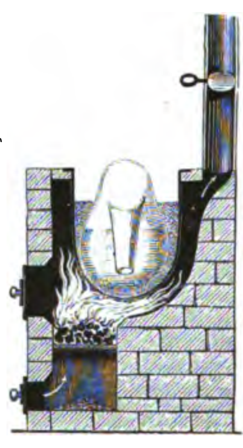


Fig. 24.



Fig. 25.

erwartenden Essigsäure übergegangen ist. Da die letzten, meist erst bei verstärktem Feuer übergehenden Antheile der Essigsäure, in Folge secundärer Processe (siehe unten), häufig durch schweflige Säure, Schwefel, empyreumatische Stoffe etc. verunreinigt sind, so fange man diese gesondert auf, und wechsele daher gegen Ende der Operation von Neuem die Vorlage. Diese letzten Antheile des Destillates können so lange zu dem Hauptdestillate gegossen werden, als sie sich bei der Prüfung frei von schwefliger Säure erweisen (siehe unten). Der Hauptvorgang bei obiger Destillation ist folgender:

$C^2H^3NaO^2$	+	H^2SO^4	=	$C^2H^4O^2$	+	$NaHSO^4$
Essigsaures Natrium		Schwefelsäure		Essigsäure		Saures schwefelsaures Natrium
(82)		(98)		(60)		

Die gegen Ende der Destillation, namentlich bei verstärktem Feuer, stattfindende Bildung von schwefliger Säure, Schwefel etc., beruht auf einer Abscheidung kleiner Mengen von Kohle aus dem angewendeten entwässerten essigsauren Natrium, welche ihrerseits dann reducirend auf das gebildete saure schwefelsaure Natrium und die Schwefelsäure einwirkt:

$NaHSO^4$	+	$2C$	=	$NaSH$	+	$2CO^2$
Saures schwefelsaures Natrium		Kohle		Natriumsulfhydrat		Kohlensäureanhydrid

$NaSH$	+	$C^2H^4O^2$	=	$C^2H^3NaO^2$	+	H^2S
Natriumsulfhydrat		Essigsäure		Essigsaures Natrium		Schwefelwasserstoff

$2H^2SO^4$	+	C	=	CO^2	+	$2SO^2$	+	$2H^2O$
Schwefelsäure		Kohle		Kohlensäureanhydrid		Schwefligsäureanhydrid		Wasser

SO^2	+	$2H^2S$	=	$3S$	+	$2H^2O$
Schwefligsäureanhydrid		Schwefelwasserstoff		Schwefel		Wasser

Um die letzten Antheile des Essigsäuredestillates von schwefliger Säure zu befreien, versetze man 100 Thle. davon mit 1 Thl. zerriebenen dichromsauren Kaliums und 1 Thl. entwässerten essigsauren Natriums, und unterwerfe das Gemisch einer nochmaligen Destillation:

$2K^2Cr^2O^7$ +	$3SO^2$	= $2K^2CrO^4$ +	$Cr^2(SO^4)^3$
Dichromsaures Kalium	Schwefligsäure-anhydrid	Chromsaures Kalium	Schwefelsaures Chromoxyd

An Stelle von dichromsaurem Kalium kann zu diesem Zwecke auch übermangansaures Kalium Verwendung finden.

Da nach obiger Gleichung 82 Thle. wasserfreies essigsaures Natrium 60 Thle. Essigsäure liefern, so müssten der Theorie nach die angewendeten 60 Thle. (entsprechend 100 Thln. krystallisirten essigsauren Natriums) 43,9 Thle. Essigsäure ergeben:

$$82 : 60 = 60 : x; \quad x = 43{,}9.$$

In praxi übersteigt die Ausbeute an Essigsäure jedoch 40 bis 41 Thle. nicht.

Die von Melsens empfohlene Darstellung reiner Essigsäure durch Erhitzen von zweifach essigsaurem Kalium: $C^2H^3KO^2 + C^2H^4O^2$, welches hierbei in essigsaures Kalium und Essigsäure zerfällt, hat wegen der Schwierigkeiten, mit denen sich die geeignetste Destillationstemperatur einhalten lässt, keine praktische Bedeutung erlangt.

Eigenschaften. Die vollkommen wasserfreie Essigsäure ist unter 16° C. eine weisse, aus rhombischen Tafeln bestehende, eisartige Krystallmasse (daher die Bezeichnung „Eisessig"), welche bei + 16,7° C. zu einer farblosen, leicht beweglichen, stechend sauer riechenden und schmeckenden, auf der Haut Blasen ziehenden Flüssigkeit schmilzt. Die Essigsäure siedet bei 118° C. und liefert dabei Dämpfe, welche sich leicht entzünden lassen und dann mit blass blauer Flamme brennen. Die Dampfdichte der Essigsäure beträgt 2,09; das specif. Gewicht derselben 1,0553 bei 15° C.

Die reine Essigsäure mischt sich mit Wasser, Alkohol und mit Aether in jedem Mengenverhältnisse. Auch Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, ätherische Oele, Campher und Harze werden von der Essigsäure, besonders in der Wärme, reichlich gelöst. Schwefel und Phosphor lösen sich, selbst in heisser Essigsäure, nur in geringer Menge. Bei der Aufbewahrung an der Luft zieht die reine Essigsäure begierig Wasser an. Mischt man dieselbe mit wenig Wasser, so findet unter Entwickelung von Wärme eine Verminderung des Volums und eine Erhöhung des specif. Gewichtes statt. Letztere Erscheinungen treten am meisten hervor, wenn man je 1 Molecül Essigsäure (77 Gew.-Thle.) und Wasser (23 Gew.-Thle.) mit einander mischt. Das auf diese Weise entstehende Essigsäurehydrat (Acetyltrihydrat): $C^2H^4O^2 + H^2O$ oder $CH^3—C(OH)^3$, besitzt ein specif. Gewicht von 1,0748 bei 15° C. Dasselbe ist eine farblose, nicht krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, welche bei 123° C., unter theilweiser Zerlegung in Essigsäure und Wasser, siedet. Fügt man dem Essigsäurehydrate: $C^2H^4O^2 + H^2O$, Wasser zu, so nimmt das specif. Gewicht der Mischung wieder ab, so dass eine

Säure, welche etwa 43 Proc. reiner Essigsäure und 57 Proc. Wasser enthält, das gleiche specif. Gewicht besitzt, wie die reine, vollkommen wasserfreie Essigsäure (vergl. nachstehende Tabelle).

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf Essigsäure ein, beim Erhitzen findet unter Bräunung und Entwickelung von Schwefligsäure- und Kohlensäureanhydrid eine tiefer greifende Zersetzung statt. Schwefelsäureanhydrid löst sich in der Essigsäure ohne Gasentwickelung auf; bei gelindem Erwärmen findet directe Vereinigung zu Sulfoessigsäure: $\begin{matrix} CH^2.SO^3H \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, statt, einer zweibasischen Säure, die in farblosen, zerfliesslichen, bei 62 bis 63° C. schmelzenden Prismen krystallisirt.

Durch Salpetersäure wird die Essigsäure nur wenig angegriffen; auch gegen andere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, übermangansaures Kalium etc., zeigt sie sich ziemlich beständig.

Chlor wirkt bei Lichtabschluss nur sehr wenig auf die Essigsäure ein, im Sonnenlichte dagegen findet lebhafte Einwirkung statt unter Bildung von Chloressigsäuren (siehe dort).

Leitet man Essigsäuredampf durch ein glühendes Rohr, so widersteht ein Theil der Zersetzung, ein anderer Theil wird unter Bildung von Kohle, Kohlensäureanhydrid, brennbaren Gasen, Aceton etc. zersetzt.

Trocknes kohlensaures Calcium wird von reiner Essigsäure nicht verändert; erst bei Zusatz von Wasser findet Lösung desselben statt.

Unterwirft man 1 Thl. reiner Essigsäure mit 2 Thln. Fünffach-Schwefelphosphor der Destillation, so geht die einbasische Thioessigsäure oder Thiacetsäure: $CH^3—CO.SH$, als eine farblose, beim Aufbewahren gelb werdende Flüssigkeit über. Dieselbe besitzt einen unangenehmen, an Essigsäure und an Schwefelkohlenstoff erinnernden Geruch, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und siedet bei 93° C.

Erkennung der Essigsäure und ihrer Salze. Im freien Zustande macht sich die Essigsäure, bei nicht allzu starker Verdünnung, schon durch ihren charakteristischen Geruch kenntlich. Sehr stark verdünnte Essigsäure neutralisire man mit einem Alkali und verdampfe die Lösung auf ein sehr kleines Volum oder zur Trockne. Zur Erkennung des hierbei zurückbleibenden essigsauren Salzes können die folgenden Reactionen dienen:

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen oder damit gelinde erwärmt, entwickelt sich der charakteristische Geruch nach Essigsäure, welcher nach Zusatz von etwas Alkohol in den des Essigäthers übergeht. Eisenchlorid färbt die Lösung der essigsauren Salze, in Folge der Bildung von essigsaurem Eisenoxyd, tief roth; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Salzsäure, ebenso beim Kochen, indem sich in letzterem Falle basisch-essigsaures Eisenoxyd als rothbrauner Niederschlag abscheidet.

Am empfindlichsten zum Nachweise der Essigsäure ist die sogenannte Kakodylreaction, beruhend auf der Erzeugung von flüchtigem Kakodyloxyd (Dimethylarsenoxyd oder Alkarsin): $O\langle{}^{As(CH^3)^2}_{As(CH^3)^2}$, eines giftigen Körpers von furchtbarem Geruche. Letztere Verbindung entsteht, wenn man das Gemisch eines essigsauren Alkalis mit Arsenigsäureanhydrid trocken in einem Reagensglase stark erhitzt. Soll Essigsäure in einem anderen essigsauren Salze oder in einer Flüssigkeit mittelst der Kakodylreaction nachgewiesen werden, so destillire man nach Zusatz von Schwefelsäure einen Theil ab, neutralisire das Destillat mit kohlensaurem Kalium, dampfe zur Trockne ein und erhitze den Rückstand, nachdem er mit etwas Arsensäureanhydrid innig gemischt ist.

Prüfung. Die käufliche Essigsäure, der sogenannte Eisessig, enthält meist noch etwa 1 Proc. Wasser, häufig jedoch noch beträchtlich mehr. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich, ausser durch die vollkommene Farblosigkeit und Flüchtigkeit, noch durch folgende Merkmale:

Concentration. Da die Concentration des Eisessigs, bezüglich der Wassergehalt desselben, aus oben erörterten Gründen, nicht durch Bestimmung des specif. Gewichtes ermittelt werden kann, so bestimmt man zu diesem Zwecke die Löslichkeit möglichst frischen, unverharzten Citronenöls in dem zu prüfenden Producte.

Nach den Angaben der *Pharmac. germ.* sollen 10 Gew.-Thle Essigsäure 1 Gew.-Thl. Citronenöl klar aufzulösen vermögen, oder 36 Tropfen Essigsäure sich mit 4 Tropfen unverharzten Citronenöles klar mischen. Dieser Anforderung entspricht bereits eine Essigsäure von 95 bis 96 Proc. $C^2H^4O^2$. Eine Essigsäure von 99 Proc. $C^2H^4O^2$ löst Citronenöl in jedem Mengenverhältnisse.

Um noch kleinere Wassermengen als 1 Proc. in dem Eisessig zu erkennen, kann man sich nach Flückiger des Schwefelkohlenstoffs bedienen; indem bei 20° C. gleiche Theile krystallisirbarer Essigsäure und reinen Schwefelkohlenstoffs ein klare Flüssigkeit bilden, die sich jedoch bei Erniedrigung der Temperatur trübt. Bringt man daher die beiden Flüssigkeiten in diesem Mengenverhältnisse in einem trocknen Reagensglase zusammen und erwärmt die Mischung durch die geschlossene Hand, so resultirt bei reiner Essigsäure eine vollkommen klare Lösung, wogegen schon die Anwesenheit der geringsten Menge Wassers eine Trübung verursacht. Der Gehalt des Eisessigs an reiner Essigsäure: $C^2H^4O^2$, lässt sich auch leicht durch Sättigung einer genau abgewogenen Menge desselben mit einer Alkalilösung von bekanntem Gehalte ermitteln. Zu diesem Behufe wäge man sich etwa 0,5 g von dem zu prüfenden Eisessig genau in einem Gläschen ab, giesse alsdann diese Menge in eine geräumige Porcellanschale, spüle das Gläschen mehrmals mit Wasser nach, füge zu der gemischten Flüssigkeit einige Tropfen Phenolphtaleinlösung (1 : 100) oder Rosolsäurelösung (1 : 100) [1]) und lasse unter Umrühren soviel Normal-Barytwasser (vgl. I. anorg. Thl., S. 120) zufliessen, bis die Färbung des Gemisches aus Farblos, bezüglich Blassgelblich in Blassrosa übergegangen ist.

---

[1]) Lackmuslösung ist hierbei als Indicator nicht brauchbar, da sich die Uebergangsfärbung nicht scharf markirt.

Aus der Menge des verbrauchten Normal-Barytwassers lässt sich dann leicht die Menge $C^2H^4O^2$, welche in der angewendeten Quantität Eisessig enthalten war, berechnen (siehe unter *Acetum concentratum* und *Acetum*).

Empyreuma, aldehydartige Körper (Furfurol: $C^5H^4O^2$) etc. Fügt man zu dem mit 3 Thln. Wasser verdünnten Eisessig 1 bis 2 Tropfen übermangansaurer Kaliumlösung (1 : 1000), so verschwinde die hierdurch erzeugte blassrosa Färbung nicht innerhalb von 10 Minuten. Unverdünnter Eisessig wirkt an und für sich entfärbend auf die Lösung des übermangansauren Kaliums ein.

Beträchtlichere Mengen empyreumatischer Beimengungen lassen sich in dem Eisessig auch durch den brenzlichen Geruch erkennen, welcher sich nach der Neutralisation mit Sodalösung bemerkbar macht.

Der im Verhältnisse von 1 : 10 mit Wasser verdünnte Eisessig werde weder durch salpetersaure Silberlösung: Chlorverbindungen, noch durch Chlorbaryumlösung (selbst auch bei längerem Stehen): Schwefelsäure, noch durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (von letzterem nach der Neutralisation mit Ammoniak): Metalle, getrübt oder irgendwie verändert.

Schweflige Säure. Da ein Gehalt des Eisessigs an schwefliger Säure schon nach kurzer Zeit auch einen Gehalt an Schwefelsäure zur Folge hat, so wird sich das Vorhandensein ersterer Säure meist schon durch das Eintreten der Schwefelsäurereaction anzeigen und kann umgekehrt aus der vollständigen Abwesenheit der Schwefelsäure meist auch auf die Abwesenheit der schwefligen Säure geschlossen werden. Die Anwesenheit der schwefligen Säure wird sicher dargethan, wenn man der zu prüfenden Essigsäure (1 : 10 mit Wasser verdünnt) zunächst etwas Chlorwasser zufügt und alsdann mittelst Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure prüft:

$$\underset{\text{Schweflige Säure}}{H^2SO^3} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl}$$

Das Vorhandensein von schwefliger Säure im Eisessig macht sich auch durch eine milchige Trübung oder ein Opalisiren bemerkbar, wenn man die mit 2 Thln. Wasser verdünnte Essigsäure mit etwas klarem Schwefelwasserstoffwasser versetzt:

$$\underset{\text{Schweflige Säure}}{H^2SO^3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{2H^2S} = \underset{\text{Schwefel}}{3S} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

Die reine Essigsäure findet zu pharmaceutischen und technischen Zwecken nur selten Verwendung, dagegen bildet sie ein unentbehrliches Lösungsmittel bei der Darstellung vieler wissenschaftlicher Präparate und bei der Ausführung mancher wissenschaftlicher Untersuchungen.

Tabelle
über das specif. Gewicht der Essigsäure mit verschiedenem Gehalte an $C^2H^4O^2$ bei 15° C. nach Oudemanns.

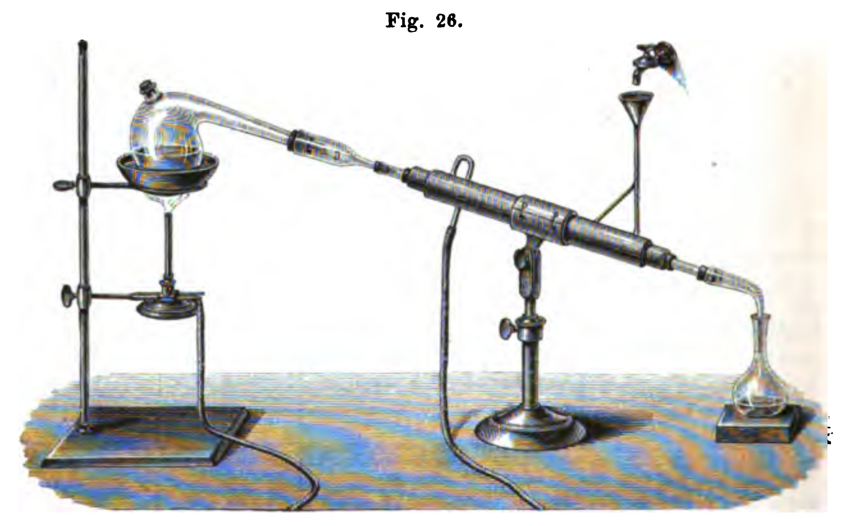
Proc. $C^2H^4O^2$	Specif. Gewicht	Proc. $C^2H^4O^2$	Specif. Gewicht	Proc. $C^2H^4O^2$	Specif. Gewicht
0	1,000	34	1,0459	68	1,0725
1	1,0007	35	1,0470	69	1,0729
2	1,0022	36	1,0481	70	1,0733
3	1,0037	37	1,0492	71	1,0737
4	1,0052	38	1,0502	72	1,0740
5	1,0067	39	1,0513	73	1,0742
6	1,0083	40	1,0523	74	1,0744
7	1,0098	41	1,0533	75	1,0746
8	1,0113	42	1,0543	76	1,0747
9	1,0127	43	1,0552	77	1,0748
10	1,0142	44	1,0562	78	1,0748
11	1,0157	45	1,0571	79	1,0748
12	1,0171	46	1,0580	80	1,0748
13	1,0185	47	1,0589	81	1,0747
14	1,0201	48	1,0598	82	1,0746
15	1,0214	49	1,0607	83	1,0744
16	1,0228	50	1,0615	84	1,0742
17	1,0242	51	1,0623	85	1,0739
18	1,0256	52	1,0631	86	1,0736
19	1,0270	53	1,0638	87	1,0731
20	1,0284	54	1,0646	88	1,0726
21	1,0298	55	1,0653	89	1,0720
22	1,0311	56	1,0660	90	1,0713
23	1,0324	57	1,0666	91	1,0705
24	1,0337	58	1,0673	92	1,0696
25	1,0350	59	1,0679	93	1,0686
26	1,0363	60	1,0685	94	1,0674
27	1,0375	61	1,0691	95	1,0660
28	1,0388	62	1,0697	96	1,0644
29	1,0400	63	1,0702	97	1,0625
30	1,0412	64	1,0707	98	1,0604
31	1,0424	65	1,0712	99	1,0580
32	1,0436	66	1,0717	100	1,0553
33	1,0447	67	1,0721		

Verdünnte Essigsäure.

Syn.: *Acidum aceticum dilutum, acetum concentratum.*

Darstellung. 12 Thle. krystallisirten essigsauren Natriums werden in einer tubulirten, damit etwa zur Hälfte angefüllten Retorte mit 10 Thln. arsenfreier, englischer Schwefelsäure übergossen und alsdann das Gemisch, nachdem die Säure das Salz gleichmässig durchzogen hat, im Sandbade bei mässigem Feuer der Destillation unterworfen (vergl. S. 245). Die Verdichtung der ent-

Fig. 26.



weichenden Dämpfe kann entweder durch eine Vorlage geschehen, welche sich direct an den Retortenhals anschliesst (vergl. Fig. 25, a. S. 246), oder durch einen Liebig'schen Kühler, der mittelst eines Vorstosses (*a*) mit der Retorte in Verbindung steht (Fig. 26).

Da die ersten Antheile des Destillates häufig kleine Mengen von Salzsäure enthalten, so sind dieselben so lange gesondert aufzufangen, als nach Verdünnung mit Wasser, durch Silberlösung noch eine Opalisirung hervorgerufen wird. Mit den letzten erst bei verstärktem Feuer übergehenden Antheilen des Destillates verfahre man in gleicher Weise, wie unter Essigsäure S. 247 erörtert wurde.

Die Menge des aus 12 Thln. krystallisirten essigsauren Natriums zu erzielenden Destillates wird etwa 9 Thle. betragen, welche alsdann mit Wasser so weit zu verdünnen sind, dass das specif. Gewicht des Präparates bei 15° 1,0412 beträgt.

Der Vorgang bei obiger Darstellung ist folgender:

$(C^2H^3NaO^2 + 3H^2O)$ +	H^2SO^4	$= C^2H^4O^2$ +	$NaHSO^4$	$+ 3H^2O$
Kryst. essigsaures Natrium	Schwefelsäure	Essigsäure	Saures schwefelsaures Natrium	Wasser
(136)	(98)	(60)		

Da nach vorstehender Gleichung 136 Thle. krystallisirten essigsauren Natriums 60 Thle. reiner Essigsäure liefern, so werden die angewendeten 12 Thle., davon 5,29 Thle., entsprechend 17,63 Thln. Essigsäure von 30 Proc., ergeben:

$$136 : 60 = 12 : x; \quad x = 5{,}29$$
$$30 : 100 = 5{,}29 : x; \quad x = 17{,}63.$$

In praxi wird die Ausbeute etwas weniger betragen.

Eigenschaften. Die verdünnte Essigsäure der *Pharm. germ.* ist eine klare, farblose Flüssigkeit mit einem Gehalte von 30 Proc. reiner Essigsäure. Letzterem entspricht bei 15° C. ein specif. Gewicht von 1,0412. Das von der *Pharm. germ.* vorgeschriebene specif. Gewicht 1,040 entspricht nur einem Gehalte von 29 Proc. reiner Essigsäure.

Prüfung. Die Prüfung der verdünnten Essigsäure ist in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die der reinen Essigsäure. Zur Ermittelung von Empyreuma und von schwefliger Säure (mittelst Schwefelwasserstoff) ist eine vorhergehende Verdünnung mit Wasser unnöthig; für die übrigen Reactionen ist eine solche im Verhältnisse von 1 : 5 ausreichend.

Die Ermittelung des Gehaltes an reiner Essigsäure kann in der verdünnten Essigsäure durch Sättigung mit wasserfreiem kohlensauren Natrium oder durch Titration mit Normal-Barytwasser ermittelt werden,

Bei einem Gehalte von 30 Proc. $C^2H^4O^2$ werden 10 g verdünnter Essigsäure (= 3 g reiner Essigsäure) 2,65 g reinen, wasserfreien kohlensauren Natriums neutralisiren:

$$\underset{(120)}{2\,C^2H^4O^2} + \underset{(106)}{Na^2CO^3} = 2\,C^2H^3NaO^2 + CO^2 + H^2O$$

$$120 : 106 = 3 : x; \quad x = 2{,}65.$$

Fügt man somit zu 10 g der in einem Kölbchen befindlichen verdünnten Essigsäure 2,65 g frisch ausgeglühten, reinen kohlensauren Natriums, so muss bei einem Gehalte derselben von 30 Proc. $C^2H^4O^2$, nach dem vollständigen Austreiben der Kohlensäure durch Erwärmen, die Flüssigkeit neutral reagiren. Ein geringerer Gehalt, als 30 Proc. Essigsäure, würde sich durch eine alkalische, ein grösserer Gehalt durch eine saure Reaction obiger Flüssigkeit anzeigen.

Bequemer, als durch Sättigung mit kohlensaurem Natrium, lässt sich der Gehalt des *Acetum concentratum* durch Titration mit Normal-Barytwasser (vergl. I. anorg. Thl., S. 120) ermitteln. Zu diesem Behufe wäge man sich genau etwa 5 g der zu prüfenden verdünnten Essigsäure ab und verdünne dieselben mit Wasser genau auf 100 ccm. Von letzterer Flüssigkeit messe man sich alsdann mittelst einer Pipette 20 ccm ab, bringe dieselben in eine geräumige Porcellanschale, setze einige Tropfen Phenolphtaleinlösung (1 : 100) oder Rosolsäurelösung (1 : 100) zu und lasse unter Umrühren rasch so viel Normal-Barytwasser zufliessen, bis die Färbung der Flüssigkeit aus Farblos, bezüglich Blassgelblich in Blassrosa übergegangen ist. Lackmuslösung ist als Indicator hierbei nicht verwendbar (s. S. 249). Aus der Menge des verbrauchten Normal-Barytwassers lässt sich alsdann leicht der Gehalt an reiner Essigsäure berechnen.

Beispiel. Angenommen, man habe abgewogen 5,50 g *Acetum concentratum*, diese auf 100 ccm verdünnt, von letzterer Flüssigkeit 20 ccm zur Titration angewendet und zu deren Sättigung 41,0 ccm Normal-Barytwasser verbraucht.

Entsprechen nun z. B., wie I., anorg. Thl., S. 217 u. 218 erörtert wurde, 5,72 ccm Normal-Barytwasser 1 ccm Normal-Schwefelsäure = 0,03802 g H^2SO^4, so lässt sich leicht auch ermitteln, welcher Gewichtsmenge Essigsäure: $C^2H^4O^2$, jene 5,72 ccm Normal-Barytwasser entsprechen, da nach den nachstehenden Gleichungen 98 Gew.-Thle. H^2SO^4 und 120 Gew.-Thle. $C^2H^4O^2$ gleiche Sättigungscapacität besitzen:

$$\underset{(98)}{H^2SO^4} + \underset{(171)}{Ba(OH)^2} = BaSO^4 + 2\,H^2O$$

$$\underset{(120)}{2\,C^2H^4O^2} + \underset{(171)}{Ba(OH)^2} = (C^2H^3O^2)^2Ba + 2\,H^2O$$

Da somit 98 Gew.-Thle. H^2SO^4 120 Gew.-Thln. $C^2H^4O^2$ entsprechen, werden 0,03802 g H^2SO^4 (= 1 ccm Normal-Schwefelsäure = 5,72 ccm Normal-Barytwasser) mit 0,046555 g $C^2H^4O^2$ gleichen Wirkungswerth haben:

$$98 : 120 = 0{,}03802 : x; \quad x = 0{,}046555.$$

5,72 ccm Normal-Barytwasser entsprechen also 0,046555 g $C^2H^4O^2$, oder 1 ccm Normal-Barytwasser = 0,008139 g $C^2H^4O^2$.

Nach obigem Beispiele waren zur Sättigung von 20 ccm einer Lösung von 5,5 g *Acetum concentratum* auf 100 ccm, 41 ccm Normal-Barytwasser erforderlich, letztere werden somit entsprechen $41 \times 0{,}008139 = 0{,}3337$ g $C^2H^4O^2$, oder 100 ccm Essiglösung = 5,5 g *Acetum concentratum* enthalten $5 \times 0{,}3337 = 1{,}6685$ g $C^2H^4O^2$, entsprechend einem Gehalte von 30,33 Proc. $C^2H^4O^2$:

$$5{,}5 : 1{,}6685 = 100 : x; \quad x = 30{,}33.$$

Essig.

Syn.: *Acetum, acetum vini, acetum crudum.*

Geschichtliches. Wie bereits S. 244 erörtert, war die Bereitung der mit dem Namen „Essig“ bezeichneten verdünnten Essigsäure bereits im Alterthume bekannt. Die Einführung des gegenwärtig hauptsächlich angewendeten Verfahrens der sogenannten Schnellessigfabrikation ist das Verdienst von Schützenbach (1823), nachdem bereits Lavoisier (1786) beobachtet hatte, dass der Weingeist durch Aufnahme von Sauerstoff Essig liefert. Mit dem Studium des hierbei sich vollziehenden Processes beschäftigten sich in besonders eingehender Weise Pasteur und Liebig.

Zur Darstellung der mit dem Namen „Essig“ bezeichneten, sehr verdünnten, als Genussmittel verwendeten Essigsäure dient hauptsächlich der Aethylalkohol im verdünnten Zustande. Obschon der reine Aethylalkohol weder im verdünnten noch im concentrirten Zustande durch Luft oder durch reinen Sauerstoff in Essigsäure verwandelt wird, so vollzieht sich diese Umbildung doch mit Leichtigkeit bei Gegenwart von Substanzen, welche im Stande sind, den Sauerstoff in grösserer Menge aufzunehmen und ihn hierdurch im activen, vielleicht ozonisirten Zustande auf oxydirbare Körper zu übertragen. Solche Sauerstoff übertragende Substanzen sind z. B. das fein vertheilte Platin, der sogenannte

Platinmohr, ferner gewisse niedere pflanzliche Organismen, wie das sogenannte Essigferment, eine Pilzart: *Mycoderma aceti* etc. Von diesen Sauerstoff übertragenden Substanzen hat der Platinmohr zur Essigdarstellung bis jetzt kaum eine praktische Verwendung gefunden, wogegen die *Mycoderma aceti* bei der Einleitung und Fortführung des Essigbildungsprocesses eine überaus wichtige Rolle spielt.

Die Art und Weise, in der die *Mycoderma aceti* die Umwandlung des Aethylalkohols in Essig vollzieht, ist bis in die neueste Zeit der Gegenstand lebhafter Controverse gewesen. Während nach Pasteur die Bildung des Essigs als ein rein physiologischer Process, eine Art Gährung — Essiggährung — zu charakterisiren ist, ist nach der Ansicht von Liebig die Umwandlung von Aethylalkohol in Essig durch die *Mycoderma aceti* nichts Anderes, als ein einfacher Oxydationsprocess. Die letztere Anschauung dürfte den thatsächlichen Verhältnissen wohl am meisten entsprechen.

Darstellung. Das älteste Verfahren der Bereitung von Essig besteht darin, dass man schwach alkoholische Flüssigkeiten, wie Bier, Wein etc., oder unreine, verdünnte Zuckerlösungen, wie Fruchtsäfte, Bierwürze etc., längere Zeit bei Luftzutritt und bei einer Temperatur von 20 bis 35° C. sich selbst überlässt. Die hierzu angewendeten Flüssigkeiten nehmen unter diesen Bedingungen, in Folge einer Bildung von Essigsäure, allmälig saure Reaction und sauren Geschmack an — Sauerwerden derselben —. Die Ursache dieser hierbei stattfindenden Umwandlung von Aethylalkohol in Essigsäure ist jedenfalls in der Anwesenheit niederer pflanzlicher Organismen zu suchen, deren Keime aus der Luft in diese Flüssigkeiten hineingelangen, sich hier entwickeln und alsdann den aufgenommenen Sauerstoff im activen, vermuthlich ozonisirten Zustande auf den Aethylalkohol oxydirend übertragen. Zuckerhaltige Flüssigkeiten werden durch diese Organismen zunächst in alkoholische Gährung versetzt und alsdann der hierdurch erzeugte Aethylalkohol zu Essigsäure oxydirt.

Die Essigbildung tritt in alkoholischen oder zuckerhaltigen Flüssigkeiten noch schneller ein, wenn man denselben etwas fertigen Essig, der stets den Essigpilz: *Mycoderma aceti*, in beträchtlicher Menge enthält, zusetzt.

Die überwiegend grössten Mengen des im Handel befindlichen Essigs werden gegenwärtig durch das Verfahren der sogenannten Schnellessigfabrikation bereitet. Als Ausgangsmaterial — Essiggut — dient hierbei gewöhnlich reiner, verdünnter Aethylalkohol, welchen man zu diesem Zwecke mit circa 20 Proc. fertigen Essigs versetzt. Die Umwandlung des Essigguts in Essig geschieht in besonders construirten, 2 bis 3 m hohen und 1 bis 1,5 m weiten Fässern, den sogenannten Essigbildnern oder Essigständern (Fig. 27 a. S. 256). Letztere enthalten in der Nähe des unteren Bodens und der oberen Oeffnung je einen Siebboden. Der Raum zwischen den beiden Siebboden ist mit aufgerollten Buchenholzspänen angefüllt, welche zuvor mit Essig imprägnirt sind, um hierdurch auf ihrer Oberfläche den Sauerstoff übertragenden Pilz: *Mycoderma aceti*, die sogenannte Essigmutter, anzusiedeln. Um dem zu oxydirenden Essiggute eine möglichst feine Vertheilung und eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, lässt man dasselbe an Bindfäden, welche in die Löcher des oberen Siebbodens eingeknüpft sind, langsam auf die Buchenspäne niederfliessen. Zur fortlaufenden Oxydation des derartig herabfliessenden, fein vertheilten, verdünnten Aethylalkohols ist es ferner erforderlich, dass

in das Innere des Fasses ein genügender Luftstrom eintritt. Letzteres wird einerseits durch Löcher ermöglicht, welche sich an der Peripherie des Fasses (*a*) unterhalb des zweiten Siebbodens befinden, andererseits durch Luftcanäle, die in den oberen Siebboden (*d*) eingesetzt sind. Die in Folge der Oxydation des Aethylalkohols in dem Innern des Fasses entwickelte Wärme veranlasst ein gleichmässiges Aufsteigen der von unten her, durch die seitlichen Oeffnungen

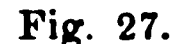
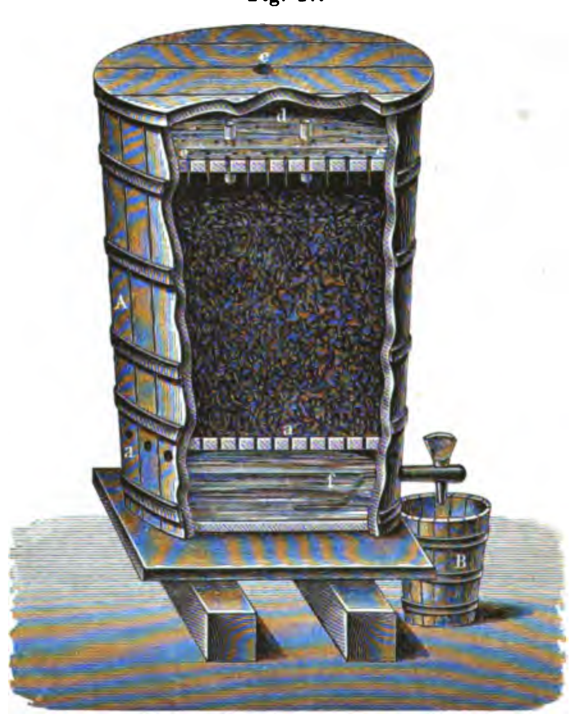


Fig. 27.



eintretenden kalten Luft, während der erwärmte, von Sauerstoff grösstentheils befreite Luftrest durch die Luftcanäle des oberen Siebbodens austritt. Die Regulirung dieses Luftzuges ist für den normalen Verlauf der Essigbildung von grosser Wichtigkeit. Ist derselbe zu schwach, so entsteht Acetaldehyd (s. S. 211), der sich leicht verflüchtigt, ist er zu lebhaft, so erreicht die Temperatur im Innern des Apparates nicht die zur gleichmässigen Oxydation erforderliche Höhe und es treten gleichzeitig beträchtliche Verluste an Alkohol auf.

Um die Verdunstung des Aethylalkohols möglichst zu vermindern, treibt man in manchen Fabriken in umgekehrter Richtung einen Luftstrom durch die Essigbildner, indem man denselben nicht von unten nach oben, sondern von oben nach unten durchstreichen lässt. Trotz dieser Vorrichtungen sind die Essigfabriken nicht im Stande, mehr als 88 bis 90 Proc. des verarbeiteten Alkohols in Essigsäure umzuwandeln. Gewöhnlich beträgt sogar der Verlust an Alkohol 16 bis 20 Proc.

Zum normalen Verlaufe der Essigbildnng ist es ferner erforderlich, dass der angewendete Alkohol möglichst rein, besonders frei von Aldehyd und

Fuselöl sei und dass weiter das Essiggut möglichst vor mechanischen Verunreinigungen (Essigfliegen etc.) geschützt wird. Die für die Essigbildung geeignetste Temperatur ist ausserhalb der Essigbildner 15 bis 20° C., die innerhalb derselben 27 bis 35° C.

Der in den Essigbildnern erzeugte Essig sammelt sich allmälig an dem Boden derselben (*f*) an und fliesst von hier aus durch einen mit Heber verbundenen Hahn ab. Der Heber ist so eingerichtet, dass durch denselben nur die tiefsten, essigsäurereichsten Schichten abfliessen, jedoch immer noch eine Schicht warmen Essigs in den Essigbildnern zurückbleibt, welche fördernd auf die Umwandlung des neu zufliessenden Essiggut einwirkt.

Da das Essiggut durch einmaliges Passiren der Essigbildner noch nicht vollständig in Essig verwandelt wird, so lässt man dasselbe noch 2 bis 3 mal durch die Essigbildner hindurchgehen.

Je nach der Verdünnung des angewendeten Alkohols ist die Stärke des gewonnenen Essigs eine verschiedene. Die Maximalmenge des durch die Schnellessigfabrikation zu erzielenden Essigsäuregehaltes beträgt etwa 10 Proc. $C^2H^4O^2$.

Der gewöhnliche Speiseessig enthält etwa 3 bis 4 Proc. Essigsäure, der nach der *Pharm. germ.* officinelle Essig 5,66 Proc. Essigsäure, der Essigsprit 7 bis 9 Proc. Essigsäure.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Essigs sind verschieden, je nach der Art und Weise seiner Darstellung und je nach der Natur des hierzu verwendeten Materiales. Wird zur Darstellung des Essigs reiner verdünnter Alkohol verwendet und dessen Bereitung mit genügender Sorgfalt zur Ausführung gebracht, so bildet der Essig eine farblose oder doch nur schwach gelblich gefärbte, im Wesentlichen aus Wasser und Essigsäure bestehende Flüssigkeit von rein saurem Geschmack. Werden dagegen andere alkoholhaltige Flüssigkeiten, wie Wein, Bier, gegohrene Fruchtsäfte etc., zur Darstellung von Essig benutzt, so sind dem hieraus erzeugten Producte noch andere, aus den angewendeten Materialien stammende Stoffe beigemengt, welche sowohl die Farbe, als auch den Geruch und Geschmack mehr oder minder beeinflussen. So enthält z. B. der aus Wein, Bier, Malz und aus Früchten bereitete Essig — der Wein-, Bier-, Malz- und Fruchtessig —, neben Wasser und Essigsäure noch kleine Mengen von Zucker, Eiweissstoffen, Gummi, Farbstoffen, Fruchtsäuren, Salzen etc.

Auch der auf dem Wege der Schnellessigfabrikation bereitete, zu arzneilichen Zwecken ausschliesslich nur zu verwendende Essig, enthält ausser Wasser und Essigsäure noch kleine Mengen unveränderten Alkohols, geringe Quantitäten anorganischer Salze und Spuren von Essigäther. Essig, der aus fuselhaltigem Alkohol bereitet wurde, enthält ausser obigen Bestandtheilen noch kleine Mengen von Isobuttersäure und unveränderten Amylalkohol, da letzterer bei der Essigbildung nicht angegriffen wird.

Prüfung. Der Essig sei eine vollkommen klare, mehr oder minder gefärbte Flüssigkeit, von rein saurem Geruche und Geschmacke. Der zu arzneilichen Zwecken verwendete Essig sei farblos oder doch nur schwach gelblich gefärbt. Letzterer enthalte 5,66 Proc. reiner Essigsäure: $C^2H^4O^2$.

Säure, welche etwa 43 Proc. reiner Essigsäure und 57 Proc. Wasser enthält, das gleiche specif. Gewicht besitzt, wie die reine, vollkommen wasserfreie Essigsäure (vergl. nachstehende Tabelle).

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf Essigsäure ein, beim Erhitzen findet unter Bräunung und Entwickelung von Schwefligsäure- und Kohlensäureanhydrid eine tiefer greifende Zersetzung statt. Schwefelsäureanhydrid löst sich in der Essigsäure ohne Gasentwickelung auf; bei gelindem Erwärmen findet directe Vereinigung zu Sulfoessigsäure: $\begin{array}{l} CH^2.SO^3H \\ | \\ CO.OH \end{array}$, statt, einer zweibasischen Säure, die in farblosen, zerfliesslichen, bei 62 bis 63° C. schmelzenden Prismen krystallisirt.

Durch Salpetersäure wird die Essigsäure nur wenig angegriffen; auch gegen andere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, übermangansaures Kalium etc., zeigt sie sich ziemlich beständig.

Chlor wirkt bei Lichtabschluss nur sehr wenig auf die Essigsäure ein, im Sonnenlichte dagegen findet lebhafte Einwirkung statt unter Bildung von Chloressigsäuren (siehe dort).

Leitet man Essigsäuredampf durch ein glühendes Rohr, so widersteht ein Theil der Zersetzung, ein anderer Theil wird unter Bildung von Kohle, Kohlensäureanhydrid, brennbaren Gasen, Aceton etc. zersetzt.

Trocknes kohlensaures Calcium wird von reiner Essigsäure nicht verändert; erst bei Zusatz von Wasser findet Lösung desselben statt.

Unterwirft man 1 Thl. reiner Essigsäure mit 2 Thln. Fünffach-Schwefelphosphor der Destillation, so geht die einbasische Thioessigsäure oder Thiacetsäure: $CH^3—CO.SH$, als eine farblose, beim Aufbewahren gelb werdende Flüssigkeit über. Dieselbe besitzt einen unangenehmen, an Essigsäure und an Schwefelkohlenstoff erinnernden Geruch, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und siedet bei 93° C.

Erkennung der Essigsäure und ihrer Salze. Im freien Zustande macht sich die Essigsäure, bei nicht allzu starker Verdünnung, schon durch ihren charakteristischen Geruch kenntlich. Sehr stark verdünnte Essigsäure neutralisire man mit einem Alkali und verdampfe die Lösung auf ein sehr kleines Volum oder zur Trockne. Zur Erkennung des hierbei zurückbleibenden essigsauren Salzes können die folgenden Reactionen dienen:

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen oder damit gelinde erwärmt, entwickelt sich der charakteristische Geruch nach Essigsäure, welcher nach Zusatz von etwas Alkohol in den des Essigäthers übergeht. Eisenchlorid färbt die Lösung der essigsauren Salze, in Folge der Bildung von essigsaurem Eisenoxyd, tief roth; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Salzsäure, ebenso beim Kochen, indem sich in letzterem Falle basisch-essigsaures Eisenoxyd als rothbrauner Niederschlag abscheidet.

Am empfindlichsten zum Nachweise der Essigsäure ist die sogenannte Kakodylreaction, beruhend auf der Erzeugung von flüchtigem Kakodyloxyd (Dimethylarsenoxyd oder Alkarsin): $O<\begin{matrix}As(CH^3)^2\\As(CH^3)^2\end{matrix}$, eines giftigen Körpers von furchtbarem Geruche. Letztere Verbindung entsteht, wenn man das Gemisch eines essigsauren Alkalis mit Arsenigsäureanhydrid trocken in einem Reagensglase stark erhitzt. Soll Essigsäure in einem anderen essigsauren Salze oder in einer Flüssigkeit mittelst der Kakodylreaction nachgewiesen werden, so destillire man nach Zusatz von Schwefelsäure einen Theil ab, neutralisire das Destillat mit kohlensaurem Kalium, dampfe zur Trockne ein und erhitze den Rückstand, nachdem er mit etwas Arsensäureanhydrid innig gemischt ist.

Prüfung. Die käufliche Essigsäure, der sogenannte Eisessig, enthält meist noch etwa 1 Proc. Wasser, häufig jedoch noch beträchtlich mehr. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich, ausser durch die vollkommene Farblosigkeit und Flüchtigkeit, noch durch folgende Merkmale:

Concentration. Da die Concentration des Eisessigs, bezüglich der Wassergehalt desselben, aus oben erörterten Gründen, nicht durch Bestimmung des specif. Gewichtes ermittelt werden kann, so bestimmt man zu diesem Zwecke die Löslichkeit möglichst frischen, unverharzten Citronenöls in dem zu prüfenden Producte.

Nach den Angaben der *Pharmac. germ.* sollen 10 Gew.-Thle Essigsäure 1 Gew.-Thl. Citronenöl klar aufzulösen vermögen, oder 36 Tropfen Essigsäure sich mit 4 Tropfen unverharzten Citronenöles klar mischen. Dieser Anforderung entspricht bereits eine Essigsäure von 95 bis 96 Proc. $C^2H^4O^2$. Eine Essigsäure von 99 Proc. $C^2H^4O^2$ löst Citronenöl in jedem Mengenverhältnisse.

Um noch kleinere Wassermengen als 1 Proc. in dem Eisessig zu erkennen, kann man sich nach Flückiger des Schwefelkohlenstoffs bedienen; indem bei 20° C. gleiche Theile krystallisirbarer Essigsäure und reinen Schwefelkohlenstoffs ein klare Flüssigkeit bilden, die sich jedoch bei Erniedrigung der Temperatur trübt. Bringt man daher die beiden Flüssigkeiten in diesem Mengenverhältnisse in einem trocknen Reagensglase zusammen und erwärmt die Mischung durch die geschlossene Hand, so resultirt bei reiner Essigsäure eine vollkommen klare Lösung, wogegen schon die Anwesenheit der geringsten Menge Wassers eine Trübung verursacht. Der Gehalt des Eisessigs an reiner Essigsäure: $C^2H^4O^2$, lässt sich auch leicht durch Sättigung einer genau abgewogenen Menge desselben mit einer Alkalilösung von bekanntem Gehalte ermitteln. Zu diesem Behufe wäge man sich etwa 0,5 g von dem zu prüfenden Eisessig genau in einem Gläschen ab, giesse alsdann diese Menge in eine geräumige Porcellanschale, spüle das Gläschen mehrmals mit Wasser nach, füge zu der gemischten Flüssigkeit einige Tropfen Phenolphtaleinlösung (1 : 100) oder Rosolsäurelösung (1 : 100) [1]) und lasse unter Umrühren soviel Normal-Barytwasser (vgl. I. anorg. Thl., S. 120) zufliessen, bis die Färbung des Gemisches aus Farblos, bezüglich Blassgelblich in Blassrosa übergegangen ist.

---

[1]) Lackmuslösung ist hierbei als Indicator nicht brauchbar, da sich die Uebergangsfärbung nicht scharf markirt.

bewirke nach der Neutralisation des Essigs mit Ammoniak nur eine sehr schwache, von einer Spur Eisen herrührende, grünliche Färbung.

Fuselgehalt. Der mit kohlensaurem Natrium neutralisirte Essig besitze keinen Geruch nach Fusel. Letzterer mache sich auch nicht bemerkbar, wenn der neutralisirte Essig im Wasserbade verdampft wird. Ein ungehöriger Gehalt an Alkohol würde sich hierbei gleichzeitig durch den Geruch erkennen lassen.

Anwendung. Der aus Alkohol, Wein, Bier und Obst bereitete Essig findet als Zusatz zu Speisen eine ausgedehnte Verwendung. Der aus Alkohol erzeugte Essig dient ferner zur Herstellung von essigsaurem Blei, behufs Fabrikation von Bleiweiss, zur Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin, mittelst Eisen und Essig, sowie zur Darstellung mancher essigsaurer Salze.

Reiner Essig.

Syn.: *Acetum purum*, *acetum destillatum*.

Der reine Essig ist nach der *Pharm. germ.* durch Mischen von 1 Thle. verdünnter, 30procentiger Essigsäure (*Acetum concentratum*) mit 4 Thln. destillirten Wassers zu bereiten. Derselbe ist eine klare, farblose, vollkommen flüchtige Flüssigkeit von rein saurem Geschmack und Geruch, welche 6 Proc. Essigsäure: $C^2H^4O^2$, enthält, von der mithin 18,85 Thle. (nicht 20 Thle., wie die *Pharm. germ.* angiebt) 1 Thl. wasserfreien, kohlensauren Natriums sättigen (s. unter Essig).

Roher Holzessig.

Syn.: *Acetum pyrolignosum crudum*, rohe Holzsäure.

Wie bereits S. 132 erörtert wurde, entstehen bei der trocknen Destillation des Holzes sowohl gasförmige, als auch flüssige Destillationsproducte. Ueberlässt man letztere einige Zeit der Ruhe, so trennen sie sich allmälig in eine braune, sauer reagirende, wässerige Schicht und in eine dickflüssige, braunschwarze, theerartige Masse — Holztheer. Um die Hauptbestandtheile des wässerigen Antheiles der Destillationsproducte des Holzes, den Methylalkohol (Holzgeist) und die Essigsäure (Holzessig) möglichst von einander zu scheiden, unterwirft man das geklärte wässerige Destillat einer fractionirten Destillation. Die hierbei zuerst übergehenden, den Methylalkohol enthaltenden Antheile (etwa $^1/_{10}$ der Gesammtmenge) dienen zur Darstellung dieser Verbindung, wogegen die weniger flüchtigen Antheile (etwa $^9/_{10}$ der Gesammtmenge) entweder unmittelbar, oder nach dem Abdestilliren von der Hauptmenge des darin gelösten Theeres als roher Holzessig in den Handel kommen.

Der wichtigste, seine technische Verwendung besonders bedingende Bestandtheil des rohen Holzessigs ist die Essigsäure, welche in einer

Menge von 5 bis 7 Proc. darin enthalten ist. Ausser der Essigsäure: $C^2H^4O^2$, verdankt der Holzessig seine saure Reaction auch noch dem Gehalte kleiner Mengen von Propionsäure: $C^3H^6O^2$, Buttersäure: $C^4H^8O^2$, Valeriansäure: $C^5H^{10}O^2$, und Capronsäure: $C^6H^{12}O^2$. Auch von den übrigen zahlreichen Producten, welche bei der trocknen Destillation des Holzes gebildet werden, sind in dem rohen Holzessig stets grössere oder geringere Mengen vorhanden. So enthält derselbe z. B. kleine Quantitäten von Methylalkohol: $CH^3.OH$, Aceton: C^3H^6O, Essigsäure-Methyläther: $C^2H^3(CH^3)O^2$, Furfurol: $C^5H^4O^2$, Pyroschleimsäure: $C^5H^4O^3$, ferner beträchtliche Mengen des Holztheeres und seiner Bestandtheile (besonders phenolartiger Körper, Kreosot und Brandharze, s. unter Holztheer). Der Gehalt an letzteren Bestandtheilen bedingt einestheils die braune Farbe und den empyreumatischen Geruch, anderentheils aber auch die antiseptischen Eigenschaften des rohen Holzessigs.

Eigenschaften. Der rohe Holzessig ist eine braune, nach Empyreuma und nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, welche bei der Aufbewahrung, und noch mehr bei dem Verdampfen, beträchtliche Mengen harzartiger Substanzen ausscheidet. Der Verdampfungsrückstand des rohen Holzessigs pflegt 6 bis 10 Proc. zu betragen. Die *Pharm. germ.* fordert in dem rohen Holzessig einen Gehalt von 5,66 Proc. Essigsäure: $C^2H^4O^2$, wenigstens sollen 20 Thle. desselben 1 Thl. wasserfreien kohlensauren Natriums neutralisiren.

Anwendung. Der Holzessig bildet das Hauptausgangsmaterial zur Darstellung des essigsauren Natriums und anderer technisch verwendeter essigsaurer Salze (essigsaures Calcium, essigsaures Eisen, essigsaures Aluminium etc.). Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften dient der rohe Holzessig auch zum Conserviren des Fleisches, des Holzes, der Taue etc.

Rectificirter Holzessig.

Syn.: *Acetum pyrolignosum rectificatum.*

Der rectificirte Holzessig unterscheidet sich von dem rohen Holzessig nur durch einen geringeren Gehalt an harzartigen Bestandtheilen. Derselbe wird erhalten, indem man den rohen Holzessig aus einer Glasretorte der Destillation unterwirft und hierbei von 10 Thln. desselben 8 Thle. abdestillirt.

Im frisch destillirten Zustande ist der rectificirte Holzessig eine farblose oder blass-gelbliche Flüssigkeit von brenzlich-saurem Geruche und Geschmacke. Bei der Aufbewahrung nimmt derselbe allmälig eine dunklere Färbung an.

Eisenchlorid färbt den rectificirten Holzessig in Folge seines Gehaltes an Brenzcatechin: $C^6H^4(OH)^2$, und verwandten Körpern grün.

Der rectificirte Holzessig findet nur eine beschränkte arzneiliche Anwendung als Antisepticum.

Holztheer.

Syn.: *Pix liquida, resina empyreumatica liquida.*

Mit dem Namen Holztheer bezeichnet man eine dicke, ölige, schwarzbraune Flüssigkeit, welche sich bei dem längeren Stehen der flüssigen Destillationsproducte des Holzes als untere Schicht abscheidet (vergl. oben). Die Zusammensetzung des Holztheeres ist eine verschiedene, je nach der Natur der destillirten Hölzer und je nach der Art und Weise, in welcher die Destillation zur Ausführung gelangte. So ist z. B. der Theer, welcher aus Nadelhölzern gewonnen wird, ungleich reicher an harzartigen Bestandtheilen, als dies bei dem aus Laubhölzern erzeugten Theer der Fall ist. Dagegen enthält letzterer wieder bei weitem grössere Mengen von Kreosot, als der Theer aus Nadelhölzern.

Die Bestandtheile des Holztheeres sind sehr zahlreicher Natur. Ausser kleinen Mengen der in dem rohen Holzgeist (s. S. 133) und in dem rohen Holzessig (s. oben) enthaltenen Stoffe, finden sich in dem Holztheer in kleinerer oder grösserer Quantität: Benzol: C^6H^6, Toluol: $C^6H^5.CH^3$, Xylol: $C^6H^4(CH^3)^2$, Styrol: C^8H^8, Naphtalin: $C^{10}H^8$, Reten: $C^{18}H^{18}$, Paraffin (s. S. 82 u. f.), Phenol: $C^6H^5.OH$, Kresol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, Phlorol: $C^8H^{10}O$, Brenzcatechin: $C^6H^4(OH)^2$, Kreosot (s. dort), Aether der Pyrogallussäure und deren Zersetzungsproducte, wie z. B. Coerulignon oder Cedriret: $C^{16}H^{16}O$, Pittakal, Eupitton etc.

Als besonders vorwiegende Bestandtheile des Holztheeres sind die harzartigen und phenolartigen Stoffe zu bezeichnen.

Eigenschaften. Der Holztheer bildet eine dicke, ölige, schwarzbraune, in dünner Schicht durchscheinende Flüssigkeit von saurer Reaction (Essigsäure). Derselbe ist schwerer als Wasser und besitzt einen unangenehmen, brenzlichen Geruch und bitteren, brennenden Geschmack. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich an der Luft, wird der Holztheer allmälig consistenter.

Uebergiesst man den Holztheer (1 Thl.) mit heissem Wasser (10 Thle.) und lässt ihn damit unter zeitweiligem Umrühren zwei Tage lang stehen, so resultirt eine gelbliche, sauer reagirende, wässerige Flüssigkeit von dem Geruche und dem Geschmacke des Theers, welche als Theerwasser, *Aqua picis, aqua picea*, arzneiliche Verwendung findet.

Der Holztheer selbst findet nur in beschränktem Maasse eine arzneiliche Anwendung. Der aus Buchenholz gewonnene Theer dient zur Darstellung des Kreosots, der aus Nadelhölzern producirte besonders zur Herstellung von Theeröl und von Schiffspech.

Unterwirft man den Holztheer der Destillation, so gehen beträchtliche Mengen öliger Producte über, welche als Theeröl, Pechöl, *Oleum picis*, *oleum pini rubrum*, *oleum cedriae*, bezeichnet werden, während als Rückstand eine schwarze, nach dem Erkalten feste, harzige, an den Kanten etwas durchscheinende Masse verbleibt, die als Schiffspech, Schwarzpech, Schusterpech, *Pix navalis*, *pix nigra*, *pix solida*, *resina empyreumatica solida*, Verwendung findet.

In der Kälte ist dieses Pech spröde, beim Kneten in der Hand erweicht es jedoch zu einer zähen, klebrigen Masse. Dasselbe besitzt einen theerartigen Geruch; es schmilzt unter dem Siedepunkte des Wassers, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol.

Ausser dem Theer, welcher aus den gewöhnlichen Nadelhölzern oder aus Laubhölzern durch trockne Destillation gewonnen wird, findet noch der Wachholderholztheer und der Birkenholztheer arzneiliche Verwendung.

Der Wachholderholztheer, *Oleum juniperi empyreumaticum*, *oleum cadinum*, *oleum cadi*, Kadiöl, Kadinöl, wird durch trockne Destillation des Holzes von *Juniperus oxycedrus* und anderer Juniperusarten gewonnen. Derselbe bildet eine dunkelbraune, dickflüssige, ölige Masse von eigenthümlichem, theerartigem Geruche und aromatisch-bitterem, brennendem Geschmacke.

Der Birkenholztheer, *Oleum betulae empyreumaticum*, *oleum rusci*, Birkentheer, wird in Russland und Polen durch trockne Destillation von Wurzel, Holz und Rinde der Birke bereitet. Derselbe bildet eine dickflüssige, braunschwarze Masse von eigenthümlichem, juchtenartigem Geruche.

Die Bestandtheile des Wachholderholztheeres und des Birkenholztheeres sind vermuthlich die gleichen, oder wenigstens sehr ähnliche, wie die des gewöhnlichen Holztheeres.

Essigsaure Salze oder Acetate.

Die neutralen Salze der einbasischen Essigsäure leiten sich von derselben ab durch Ersatz des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe: $CO.OH$, durch Metall. Je nachdem letzteres als ein-, zwei- oder dreiwerthiges fungirt, sind zur Bildung der entsprechenden neutralen essigsauren Salze ein, zwei oder drei Molecüle Essigsäure erforderlich, z. B.:

$$CH^3-CO.O\overset{I}{K}$$

Essigsaures Kalium

$$\left.\begin{matrix} CH^3-CO.O \\ CH^3-CO.O \end{matrix}\right\}\overset{II}{Zn}$$

Essigsaures Zink

$$\left.\begin{matrix} CH^3-CO.O \\ CH^3-CO.O \\ CH^3-CO.O \\ CH^3-CO.O \\ CH^3-CO.O \\ CH^3-CO.O \end{matrix}\right\}\overset{VI}{Fe^2}$$

Essigsaures Eisenoxyd

Der rectificirte Holzessig findet nur eine beschränkte arzneiliche Anwendung als Antisepticum.

Holztheer.

Syn.: *Pix liquida*, *resina empyreumatica liquida*.

Mit dem Namen Holztheer bezeichnet man eine dicke, ölige, schwarzbraune Flüssigkeit, welche sich bei dem längeren Stehen der flüssigen Destillationsproducte des Holzes als untere Schicht abscheidet (vergl. oben). Die Zusammensetzung des Holztheeres ist eine verschiedene, je nach der Natur der destillirten Hölzer und je nach der Art und Weise, in welcher die Destillation zur Ausführung gelangte. So ist z. B. der Theer, welcher aus Nadelhölzern gewonnen wird, ungleich reicher an harzartigen Bestandtheilen, als dies bei dem aus Laubhölzern erzeugten Theer der Fall ist. Dagegen enthält letzterer wieder bei weitem grössere Mengen von Kreosot, als der Theer aus Nadelhölzern.

Die Bestandtheile des Holztheeres sind sehr zahlreicher Natur. Ausser kleinen Mengen der in dem rohen Holzgeist (s. S. 133) und in dem rohen Holzessig (s. oben) enthaltenen Stoffe, finden sich in dem Holztheer in kleinerer oder grösserer Quantität: Benzol: C^6H^6, Toluol: $C^6H^5.CH^3$, Xylol: $C^6H^4(CH^3)^2$, Styrol: C^8H^8, Naphtalin: $C^{10}H^8$, Reten: $C^{18}H^{18}$, Paraffin (s. S. 82 u. f.), Phenol: $C^6H^5.OH$, Kresol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, Phlorol: $C^8H^{10}O$, Brenzcatechin: $C^6H^4(OH)^2$, Kreosot (s. dort), Aether der Pyrogallussäure und deren Zersetzungsproducte, wie z. B. Coerulignon oder Cedriret: $C^{16}H^{16}O$, Pittakal, Eupitton etc.

Als besonders vorwiegende Bestandtheile des Holztheeres sind die harzartigen und phenolartigen Stoffe zu bezeichnen.

Eigenschaften. Der Holztheer bildet eine dicke, ölige, schwarzbraune, in dünner Schicht durchscheinende Flüssigkeit von saurer Reaction (Essigsäure). Derselbe ist schwerer als Wasser und besitzt einen unangenehmen, brenzlichen Geruch und bitteren, brennenden Geschmack. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich an der Luft, wird der Holztheer allmälig consistenter.

Uebergiesst man den Holztheer (1 Thl.) mit heissem Wasser (10 Thle.) und lässt ihn damit unter zeitweiligem Umrühren zwei Tage lang stehen, so resultirt eine gelbliche, sauer reagirende, wässerige Flüssigkeit von dem Geruche und dem Geschmacke des Theers, welche als Theerwasser, *Aqua picis*, *aqua picea*, arzneiliche Verwendung findet.

Der Holztheer selbst findet nur in beschränktem Maasse eine arzneiliche Anwendung. Der aus Buchenholz gewonnene Theer dient zur Darstellung des Kreosots, der aus Nadelhölzern producirte besonders zur Herstellung von Theeröl und von Schiffspech.

Unterwirft man den Holztheer der Destillation, so gehen beträchtliche Mengen öliger Producte über, welche als Theeröl, Pechöl, *Oleum picis*, *oleum pini rubrum*, *oleum cedriae*, bezeichnet werden, während als Rückstand eine schwarze, nach dem Erkalten feste, harzige, an den Kanten etwas durchscheinende Masse verbleibt, die als Schiffspech, Schwarzpech, Schusterpech, *Pix navalis*, *pix nigra*, *pix solida*, *resina empyreumatica solida*, Verwendung findet.

In der Kälte ist dieses Pech spröde, beim Kneten in der Hand erweicht es jedoch zu einer zähen, klebrigen Masse. Dasselbe besitzt einen theerartigen Geruch; es schmilzt unter dem Siedepunkte des Wassers, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol.

Ausser dem Theer, welcher aus den gewöhnlichen Nadelhölzern oder aus Laubhölzern durch trockne Destillation gewonnen wird, findet noch der Wachholderholztheer und der Birkenholztheer arzneiliche Verwendung.

Der Wachholderholztheer, *Oleum juniperi empyreumaticum*, *oleum cadinum*, *oleum cadi*, Kadiöl, Kadinöl, wird durch trockne Destillation des Holzes von *Juniperus oxycedrus* und anderer Juniperusarten gewonnen. Derselbe bildet eine dunkelbraune, dickflüssige, ölige Masse von eigenthümlichem, theerartigem Geruche und aromatisch-bitterem, brennendem Geschmacke.

Der Birkenholztheer, *Oleum betulae empyreumaticum*, *oleum rusci*, Birkentheer, wird in Russland und Polen durch trockne Destillation von Wurzel, Holz und Rinde der Birke bereitet. Derselbe bildet eine dickflüssige, braunschwarze Masse von eigenthümlichem, juchtenartigem Geruche.

Die Bestandtheile des Wachholderholztheeres und des Birkenholztheeres sind vermuthlich die gleichen, oder wenigstens sehr ähnliche, wie die des gewöhnlichen Holztheeres.

Essigsaure Salze oder Acetate.

Die neutralen Salze der einbasischen Essigsäure leiten sich von derselben ab durch Ersatz des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe: CO.OH, durch Metall. Je nachdem letzteres als ein-, zwei- oder dreiwerthiges fungirt, sind zur Bildung der entsprechenden neutralen essigsauren Salze ein, zwei oder drei Molecüle Essigsäure erforderlich, z. B.:

$$CH^3{-}CO.O\overset{I}{K} \qquad \left.\begin{matrix}CH^3{-}CO.O\\CH^3{-}CO.O\end{matrix}\right\}\overset{II}{Zn} \qquad \left.\begin{matrix}CH^3{-}CO.O\\CH^3{-}CO.O\\CH^3{-}CO.O\\CH^3{-}CO.O\\CH^3{-}CO.O\\CH^3{-}CO.O\end{matrix}\right\}\overset{VI}{Fe^2}$$

Essigsaures Kalium — Essigsaures Zink — Essigsaures Eisenoxyd

Ausser den neutralen Salzen der Essigsäure existiren von den Alkalimetallen einige saure Salze, welche in ihrer Zusammensetzung meist der Formel $CH^3—CO.O\overset{I}{M} + CH^3—CO.OH(\overset{I}{M} = K, Na, NH^4)$ entsprechen. Einige mehrwerthige Metalle, besonders Blei, Kupfer, Zink, Eisen, Aluminium, liefern ausser neutralen essigsauren Salzen auch noch zahlreiche basische Verbindungen.

Die neutralen essigsauren Salze entstehen leicht durch Sättigung der Essigsäure mit den Oxyden, Hydroxyden oder kohlensauren Salzen der betreffenden Metalle, einige sogar bei der directen Einwirkung von Essigsäure auf die Metalle selbst. Dieselben sind ohne Ausnahme in Wasser löslich, die meisten sogar auch in Alkohol. Die grösste Löslichkeit in Wasser und in Alkohol besitzen von den essigsauren Salzen die Alkalisalze, welche zum Theil schon an feuchter Luft zerfliessen.

Bei dem Erhitzen verhalten sich die essigsauren Salze verschieden, je nach der Natur des darin enthaltenen Metalles. Während z. B. die essigsauren Salze der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle beim Erhitzen im Wesentlichen in kohlensaure Salze und in Aceton (s. S. 230) zerfallen, gehen die Salze der Schwermetalle, und zwar schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, zunächst unter Abgabe von Essigsäure, in schwer lösliche oder unlösliche basische Verbindungen über, die ihrerseits dann bei höherer Temperatur sich in Metalloxyd, Kohlensäureanhydrid und Aceton zersetzen.

Einige essigsaure Salze, besonders die des Eisens und Aluminiums, erleiden schon beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung eine theilweise Zersetzung, indem sich Essigsäure abspaltet und unlösliche basische Verbindungen gebildet werden.

Durch Erhitzen mit überschüssigen Aetzalkalien oder ätzenden alkalischen Erden liefern die essigsauren Salze neben kohlensaurem Salz Methan (s. S. 72).

Essigsaures Kalium: $C^2H^3KO^2$ oder $CH^3—CO.OK$.

(C: 24,49; H: 3,06; K: 39,80; O: 32,65.)

Syn.: *Kalium aceticum*, *kali aceticum*, *terra foliata tartari*, Kaliumacetat.

Geschichtliches. Eine Lösung des essigsauren Kaliums scheint schon im Alterthume arzneiliche Verwendung gefunden zu haben. Im trocknen Zustande bereitete dasselbe erst im 13. Jahrhundert Raimundus Lullus. Die alte Bezeichnung *Terra foliata tartari* rührt aus dem Anfange des 17. Jahrhunderts her, wo das essigsaure Kalium unter diesem Namen von Philipp Müller, einem Arzte in Freiburg i. Br., angewendet wurde.

Vorkommen. Das essigsaure Kalium findet sich in vielen Pflanzensäften und den daraus bereiteten Extracten. Auch in einigen thierischen Secreten kommt dasselbe fertig gebildet vor.

Darstellung. 400 Thle. 30 procentiger Essigsäure (*Acetum conc.*) werden durch allmäliges Eintragen von etwa 138 Thln. reinen kohlensauren Kaliums oder von etwa 200 Thln. reinen sauren kohlensauren Kaliums, anfangs in der Kälte, schliesslich unter Erwärmen im Wasserbade, neutralisirt:

$$2\,C^2H^4O^2 + K^2CO^3$$
Essigsäure (120 = 400 v. 30 Proc.) + Kohlensaures Kalium (138)

$$= 2\,C^2H^3KO^2 + CO^2 + H^2O$$
Essigsaures Kalium (196) + Kohlensäureanhydrid + Wasser

$$2\,C^2H^4O^2 + 2\,KHCO^3$$
Essigsäure (120 = 400 v. 30 Proc.) + Saures kohlens. Kalium (200)

$$= 2\,C^2H^3KO^2 + 2\,CO^2 + 2\,H^2O$$
Essigsaures Kalium (196) + Kohlensäureanhydrid + Wasser

Die auf diese Weise erhaltene neutrale Lösung von essigsaurem Kalium werde nach der Filtration zunächst auf freiem Feuer oder im Wasserbade auf ein kleines Volum eingedampft und schliesslich im Sandbade, unter fortwährendem Umrühren, zur Trockne gebracht. Da während des Verdampfens der Lösung des essigsauren Kaliums stets kleine Mengen von Essigsäure entweichen, so füge man zuletzt der sehr concentrirten Lösung zur Neutralisation noch einige Tropfen verdünnter Essigsäure zu.

Das schliesslich resultirende staubtrockne Pulver ist sogleich in vollkommen trockne, zuvor erwärmte Gefässe zu bringen und hierin wohl verschlossen aufzubewahren.

400 Thle. 30 procentiger Essigsäure werden nach obigen Gleichungen 196 Thle. trocknes essigsaures Kalium liefern.

Eigenschaften. Das in vorstehend beschriebener Weise bereitete essigsaure Kalium bildet ein rein weisses, krystallinisches Pulver oder lockere schuppige Massen, welche an der Luft schnell zerfliessen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Salz in 0,5 Thln. Wasser zu einer neutral oder doch nur sehr schwach alkalisch reagirenden, erwärmend-salzig schmeckenden Flüssigkeit. Wasser von 100° löst die achtfache Menge an essigsaurem Kalium zu einem schwach alkalisch reagirenden, bei 169° C. siedenden Liquidum. Auch in absolutem Alkohol ist das essigsaure Kalium leicht löslich, indem bei gewöhnlicher Temperatur davon 3 Thle., bei Siedehitze 2 Thle. 1 Thl. des Salzes lösen.

Wegen dieser leichten Löslichkeit ist das essigsaure Kalium nur schwierig zur Krystallisation zu bringen; aus sehr concentrirten Lösungen scheiden sich allmälig durchsichtige, säulenförmige Krystalle aus.

Erhitzt man das essigsaure Kalium, so schmilzt es bei 292° C. ohne Zersetzung und erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt.

Durch Auflösen des essigsauren Kaliums in reiner erwärmter Essigsäure und Eindampfen der Lösung geht dasselbe in saures essigsaures Kalium: $[CH^3{-}CO.OK + CH^3{-}CO.OH]$, über, welches in

wasserfreien, biegsamen Nadeln oder Blättchen krystallisirt. Letzteres Salz ist weniger hygroskopisch als die neutrale Verbindung, und besitzt eine geringere Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, als diese. Das saure essigsaure Kalium schmilzt bei 142° C. und zerfällt bei 200° C. in Essigsäure und neutrales essigsaures Kalium (vergl. S. 247). Löst man 5 Thle. wasserfreies essigsaures Kalium in 8 Thln. heissen Eisessigs, so entstehen zerfliessliche Krystallblättchen eines zweifachsauren essigsauren Kaliums: [CH^3—CO.OK + 2CH^3—CO.OH], welche bei 112° C. schmelzen und gegen 170° C. Essigsäure abgeben.

Beim Zusammenreiben mit Jod färbt sich das neutrale essigsaure Kalium tief blau, auf Zusatz von Wasser braun.

Prüfung. Das essigsaure Kalium bilde ein blendend weisses, vollkommen trocknes, durchaus nicht sauer riechendes, mehr oder minder krystallinisches Pulver. Es löse sich in gleich viel Wasser und in 4 Thln. Alkohol vollständig klar auf zu einer farblosen, nur schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit.

Die wässerige Lösung (1 : 20) werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium: Metalle —, noch durch Chlorbaryumlösung: schwefelsaures Salz —, verändert; Salpetersäure enthaltende salpetersaure Silberlösung verursache nur eine schwache Opalisirung: Chlormetall —.

Liquor kalii acetici.

Syn.: *Kalium aceticum solutum*, *kali aceticum solutum*, *Liquor terrae foliatae tartari.*

Darstellung. Die nach vorstehenden Angaben durch Neutralisation von 400 Thln. 30procentiger Essigsäure bereitete Lösung von essigsaurem Kalium werde zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure aufgekocht, hierauf genau neutralisirt und alsdann auf 568 Thle. verdünnt. Nach dem Erkalten filtrire man die so dargestellte Lösung und bewahre sie in wohlverschlossenen, möglichst angefüllten Gefässen auf.

Der *Liquor kalii acetici* ist eine klare, farblose, neutrale oder doch nur sehr schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,176 bis 1,180, entsprechend einem Gehalte von 33,3 bis 34,5 Proc. $C^2H^3KO^2$.

Die Lösung des essigsauren Kaliums ist nicht von allzu grosser Haltbarkeit, da faulende schleimige Substanzen etc. das gelöste Salz bald in kohlensaures Kalium überführen.

Die Prüfung des *Liquor kalii acetici* ist in ähnlicher Weise auszuführen, wie die des trocknen essigsauren Kaliums.

Specif. Gewicht der essigsauren Kaliumlösung bei 15° C. nach Gerlach:

Proc. $C^2H^3KO^2$:	5	10	15	20	25	30	35
Specif. Gew.:	1,0245	1,0496	1,0753	1,1017	1,1288	1,1563	1,1845
			40	45	50		
			1,2132	1,2425	1,2726		

Essigsaures Natrium: $C^2H^3NaO^2 + 3H^2O$ oder $CH^3—CO.ONa + 3H^2O$.

(C: 17,65; H: 2,21; Na: 16,91; O: 23,53; H^2O: 39,70) oder ($C^2H^3NaO^2$: 60,30; H^2O: 39,70).

Syn.: *Natrium aceticum, natrum aceticum, terra foliata tartari crystallisata*, essigsaures Natron, Natriumacetat, Rothsalz.

Geschichtliches. Das essigsaure Natrium ist zuerst von Duhamel im Jahre 1736 dargestellt worden. Im schön krystallisirten Zustande erhielt es zuerst J. F. Meyer im Jahre 1767, welcher es daher, zum Unterschiede von dem schwierig krystallisirenden Kaliumsalze, als *Terra foliata tartari crystallisabilis* bezeichnete.

Darstellung. Das essigsaure Natrium des Handels wird ausschliesslich aus dem Holzessig gewonnen. Zu diesem Behufe sättigt man den Holzessig in der Wärme mit roher Soda, schöpft den dabei sich ausscheidenden Theer ab, verdampft die Lösung zur Trockne, entwässert das zurückbleibende Salz durch Erhitzen auf 130 bis 150° C. und schmilzt das wasserfreie Salz schliesslich längere Zeit unter Umrühren, um hierdurch die noch beigemengten theerartigen Producte zu zerstören. Bei letzterer Operation ist es erforderlich, die Temperatur nicht wesentlich über 300° C. zu steigern, da andernfalls leicht auch eine theilweise Zersetzung des essigsauren Natriums eintritt. Das auf diese Weise gewonnene, geschmolzene, essigsaure Natrium wird schliesslich nach dem Erkalten durch Umkrystallisation gereinigt.

Bisweilen gelangt die Darstellung des essigsauren Natriums auch in der Weise zur Ausführung, dass man den Holzessig zunächst durch Neutralisation mit Kalkmilch in essigsaures Calcium überführt, letzteres, nach dem Verdampfen seiner Lösung, bei Luftzutritt auf 250° C. erhitzt, um die beigemengten theerartigen Stoffe zu zerstören, und schliesslich dasselbe durch Soda oder durch schwefelsaures Natrium in essigsaures Natrium verwandelt.

Im Kleinen kann das essigsaure Natrium, entsprechend dem essigsauren Kalium (siehe S. 265), auch durch Neutralisation von 400 Thln. 30 procentiger Essigsäure mit etwa 286 Thln. reinen krystallisirten kohlensauren Natriums bereitet werden:

$2C^2H^4O^2$	+	$(Na^2CO^3 + 10H^2O)$		
Essigsäure		Kohlensaures Natrium		
(120 = 400 v. 30 Proc.)		(286)		
$= 2(C^2H^3NaO^2 + 3H^2O)$	+	CO^2	+	$5H^2O$
Essigsaures Natrium		Kohlensäure-anhydrid		Wasser
(272)				

Die so erhaltene neutrale, filtrirte Lösung ist hierauf zur Krystallisation bei Seite zu stellen.

Eigenschaften. Das essigsaure Natrium krystallisirt aus wässeriger Lösung mit 3 Mol. Krystallwasser in monoklinen, abgestumpften Prismen vom specif. Gewichte 1,40. An trockner, warmer Luft verwittert das essigsaure Natrium. Erhitzt man dasselbe, so schmilzt es bei 75° C. in seinem Krystallwasser und verwandelt sich bei 120° C., unter vollständigem Verluste seines Krystallwassers, in ein weisses Pulver,

welches gegen 300° C. ohne Zersetzung schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Ueber 315° C. erhitzt, erleidet das essigsaure Natrium Zersetzung, unter Bildung von kohlensaurem Natrium, Aceton, Methan etc.

Bei 15° löst sich das essigsaure Natrium unter Temperaturerniedrigung in 2,8 Thln. Wasser zu einer farblosen, schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit von salzig-bitterlichem Geschmacke. Die bei Siedehitze gesättigte wässerige Lösung enthält auf 1 Thl. Salz 0,5 Thle. Wasser, dieselbe siedet bei 124,4° C. In Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst sich das essigsaure Natrium bei gewöhnlicher Temperatur etwa im Verhältnisse von 1 : 30, in siedendem Alkohol etwa von 1 : 2.

Löst man 100 Thle. krystallisirten essigsauren Natriums unter Erwärmen in 52,9 Thln. Wasser und lässt die klare Lösung vor Staub geschützt ruhig erkalten, so findet keine Ausscheidung von Krystallen statt, indem eine sogenannte übersättigte Lösung entstanden ist, welche ein Salz von der Formel $C^2H^3NaO^2 + 7H^2O$ enthält. Bringt man in eine derartig bereitete übersättigte Lösung einen kleinen Krystall von gewöhnlichem essigsauren Natrium, so erstarrt die ganze Flüssigkeit unter lebhafter Wärmeentwicklung zu einer festen Krystallmasse: $C^2H^3NaO^2 + 3H^2O$.

Durch Lösen in concentrirter Essigsäure und rasches Eindampfen der Lösung geht das essigsaure Natrium in saures essigsaures Natrium: ($CH^3—CO.ONa + CH^3—CO.OH + H^2O$), über, welches in zerfliesslichen Würfeln krystallisirt. Ein zweifach-saures essigsaures Natrium: [$CH^3—CO.ONa + 2CH^3—CO.OH$] entsteht in seideglänzenden, bei 127° C. schmelzenden, gegen 150° sich zersetzenden Nadeln, beim Abkühlen einer Lösung von 1 Thl. wasserfreien essigsauren Natriums in 6 Thln. siedenden Eisessigs.

Prüfung. Das essigsaure Natrium bilde vollständig farb- und geruchlose Krystalle, welche sich in 3 Thln. kalten Wassers zu einer farblosen, sehr schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit klar lösen.

Die wässerige Lösung des Salzes (1 : 20) werde auf Metalle, Schwefelsäure und Chlormetall ebenso geprüft, wie das essigsaure Kalium (s. S. 266). Kohlensaures Natrium trübe die wässerige Lösung, auch bei längerem Kochen, nicht: Calciumverbindungen —.

Beim Erwärmen des essigsauren Natriums mit reiner concentrirter Schwefelsäure mache sich keine Braunfärbung bemerkbar: empyreumatische Stoffe —.

Anwendung. Das essigsaure Natrium dient, ausser zu arzneilichen Zwecken, als Ausgangsmaterial zur Darstellung der reinen und der 30procentigen Essigsäure, des Essigäthers und verschiedener anderer Essigsäureverbindungen. In der Technik dient das essigsaure Natrium unter dem Namen Rothsalz zur Herstellung der sogenannten Rothbeize, sowie zur Farbenbereitung, z. B. Schweinfurtergrün, etc.

Essigsaures Ammonium: $C^2H^3(NH^4)O^2$ oder $CH^3—CO.ONH^4$.

(C: 31,17; H: 3,89; NH^4: 23,38; O: 41,56.)

Syn.: *Ammonium aceticum*, Ammoniumacetat.

Geschichtliches. Die wässerige Lösung des essigsauren Ammoniums wurde bereits im Anfange des 17. Jahrhunderts durch R. Minderer unter dem Namen *Spiritus ophtalmicus Mindereri* arzneilich angewendet. Die Bestandtheile dieses Präparates lehrte jedoch erst Tachenius im Jahre 1666 kennen.

Das essigsaure Ammonium lässt sich im reinen Zustande nicht durch Eindampfen seiner wässerigen Auflösung bereiten, da es hierbei Ammoniak verliert und in saure Salze von verschiedener Zusammensetzung (s. unten) übergeht. Dasselbe wird dagegen als eine zerfliessliche, aus Nadeln bestehende Krystallmasse erhalten durch Einleiten von Ammoniak in reine Essigsäure oder durch Neutralisation der letzteren mit gepulvertem kohlensaurem Ammonium.

Das essigsaure Ammonium schmilzt unter Abgabe von Ammoniak bei 89° C. und geht bei etwas höherer Temperatur in saures essigsaures Ammonium: [$CH^3—CO.ONH^4 + CH^3—CO.OH$] über. Wird das essigsaure Ammonium rasch über 160° C. erhitzt, so verwandelt es sich unter Abgabe von Wasser in Acetamid: $CH^3—CO.NH^2$, einen in farblosen Nadeln krystallisirenden, bei 78 bis 79° C. schmelzenden, bei 222° C. destillirenden, nach Mäuseexcrementen riechenden Körper.

Das saure essigsaure Ammonium: [$CH^3—CO.ONH^4 + CH^3—CO.OH$], entsteht, ausser beim Erhitzen des neutralen Salzes, durch Destillation eines innigen Gemenges gleicher Molecüle trocknen essigsauren Kaliums und Chlorammoniums. Hierbei geht es zunächst als Oel über, welches jedoch bald zu einer zerfliesslichen, strahligen Krystallmasse erstarrt, die bei 76° C. schmilzt und bei 120° C. sublimirt.

Aus einer Lösung des neutralen essigsauren Ammoniums in erwärmter reiner Essigsäure krystallisirt ein anderthalb-saures essigsaures Ammonium: [$2CH^3—CO.ONH^4 + 3CH^3—CO.OH + H^2O$] in nadelförmigen Krystallen. Letzteres Salz scheint, neben saurem essigsaurem Ammonium, auch beim Verdampfen einer wässerigen Lösung des neutralen essigsauren Ammoniums gebildet zu werden. Das essigsaure Ammonium findet wegen seiner geringen Beständigkeit im festen Zustande keine arzneiliche Anwendung; eine 15 Proc. enthaltende wässerige Lösung desselben ist als *Liquor Ammonii acetici* gebräuchlich.

Liquor ammonii acetici.

Syn.: *Spiritus Mindereri*, essigsaure Ammoniumflüssigkeit.

Darstellung. Zu 170 Thln. Salmiakgeist (von 10 Proc. NH^3gehalt), welcher sich in einem Kolben oder einer Flasche befindet, füge man unter Umschwenken soviel 30 procentige Essigsäure (*Acetum concentratum*) zu, als zur Neutralisation erforderlich ist (etwa 200 Thle.):

$C^2H^4O^2$	+	NH^3	=	$C^2H^3(NH^4)O^2$
Essigsäure		Ammoniak		Essigsaures Ammonium
(60 = 200 v. 30 Proc.)		(17 = 170 v. 10 Proc.)		(77)

Nach dem Erkalten verdünne man alsdann die neutrale Flüssigkeit auf 510 Thle., bezüglich bis zum specif. Gewichte 1,028 bis 1,032 bei 15⁰.

Der *Liquor ammonii acetici* ist eine klare, farblose, im frisch bereiteten Zustande neutrale Flüssigkeit, welche bei längerer Aufbewahrung schwach saure Reaction annimmt. 100 Thle. desselben enthalten etwa 15 Thle. reinen essigsauren Ammoniums: $C^2H^3(NH^4)O^2$.

Prüfung. Die Reinheit des *Liquor ammonii acetici* ergiebt sich ausser durch obige Kennzeichen zunächst durch die vollständige Flüchtigkeit und durch das Fehlen eines empyreumatischen Geruches.

Auf Metalle, Schwefelsäure und Chlor werde der Liquor, nach vorheriger Verdünnung mit der 3- bis 4fachen Menge Wasser, geprüft, wie das essigsaure Kalium (s. S. 266).

Specif. Gewicht der essigsauren Ammoniumlösung bei 16⁰ C. nach Hager:

Proc. $C^2H^3(NH^4)O^2$:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Specif. Gewicht:	1,012	1,022	1,032	1,042	1,052	1,062	1,0695	1,077	1,0845	1,092

Essigsaures Lithium: $C^2H^3LiO^2 + H^2O$ oder $CH^3—CO.OLi + H^2O$ (Lithiumacetat), krystallisirt nur schwierig aus seiner wässerigen Lösung. Es bildet rhombische Prismen, welche an feuchter Luft rasch zerfliessen, sich in weniger als $\frac{1}{3}$ Thl. Wasser lösen und in reichlicher Menge auch von Alkohol aufgenommen werden.

Essigsaures Calcium: $(C^2H^3O^2)^2Ca + 2H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Ca + 2H^2O$ (*Calcium aceticum*, Calciumacetat), wird im Grossen durch Neutralisation des Holzessigs mit Aetzkalk und Eindampfen der geklärten Lösung gewonnen. In dieser Gestalt dient dasselbe unter dem Namen „Weisskalk oder Holzkalk" zur Darstellung der concentrirteren technischen Essigsäure (*Acid. acetic. technicum*), des essigsauren Natriums und anderer essigsaurer Salze.

Im reinen Zustande erhält man das essigsaure Calcium durch Neutralisation von 30 procentiger Essigsäure (4 Thle.) mit kohlensaurem Calcium (etwa 1 Thl.), unter Anwendung von Wärme. Aus der filtrirten, eingedampften Lösung scheiden sich beim Erkalten glänzende, nadelförmige, an der Luft verwitternde Krystalle aus, welche leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich sind.

Essigsaures Baryum: $(C^2H^3O^2)^2Ba$ oder $(CH^3—CO.O)^2Ba$ (*Baryum aceticum*, Baryumacetat), wird gewonnen durch Neutralisation (in der Wärme)

von 30procentiger Essigsäure (2 Thln.) mit kohlensaurem Baryum (etwa 1 Thl.) oder mit Baryumhydroxyd (etwa $1\frac{1}{2}$ Thln.) und Eindampfen der filtrirten Lösung.

Aus concentrirter Lösung scheidet sich das essigsaure Baryum mit einem Molecül Wasser: $(C^2H^3O^2)^2Ba + H^2O$, in vierseitigen Prismen ab, wogegen dasselbe aus kalter, verdünnter Lösung sich mit 3 Mol. Wasser: $(C^2H^3O^2)^2Ba + 3H^2O$, in monoklinen Prismen ausscheidet. Das essigsaure Baryum ist in Wasser leicht löslich (bei 15° C. etwas mehr als 1 Thl.), schwieriger in Alkohol (etwa 1 : 100).

Mit sapetersaurem Baryum bildet das essigsaure Baryum ein in rhombischen Prismen krystallisirendes Doppelsalz: $\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\NO^3\end{matrix}\right\} Ba + 4H^2O$.

Essigsaures Strontium: $(C^2H^3O^2)^2Sr$ oder $(CH^3—CO.O)^2Sr$ (Strontiumacetat), krystallisirt in Nadeln mit verschiedenem Wassergehalt.

Essigsaures Blei:

$$(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O \text{ oder } \left.\begin{matrix}CH^3—CO.O\\CH^3—CO.O\end{matrix}\right\} Pb + 3H^2O.$$

(C: 12,67; H: 1,58; O: 16,88; Pb: 54,62; H^2O: 14,25) oder [$(C^2H^3O^2)^2Pb$: 85,75; H^2O: 14,25].

Syn.: *Plumbum aceticum*, *saccharum saturni*, neutrales essigsaures Blei, essigsaures Beioxyd, Bleizucker, Bleiacetat.

Geschichtliches. Das essigsaure Blei wurde bereits im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus durch Auflösen von Bleioxyd in Essig im krystallisirten Zustande bereitet.

Darstellung. Die Gewinnung des essigsauren Bleies geschieht fabrikmässig, indem man fein gemahlenes Bleioxyd unter gelinder Erwärmung in verdünnter, destillirter Essigsäure, am geeignetsten von etwa 50 Proc., auflöst und die geklärte, noch heisse Flüssigkeit zum Krystallisiren in irdene oder hölzerne Gefässe ablässt.

Nach dem älteren Verfahren geschah die Darstellung des essigsauren Bleies durch Auflösen dünner Bleiplatten in Essig, bei Zutritt der Luft.

Die Reinigung der Krystalle des käuflichen essigsauren Bleies geschieht durch Lösen derselben in einer gleichen Gewichtsmenge heissen Wassers, dem eine kleine Menge verdünnter Essigsäure zugesetzt ist, und Erkaltenlassen der filtrirten Lösung. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle lasse man zunächst auf einem Trichter vollständig abtropfen und trockne sie alsdann zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Eindampfen noch weitere Krystallisationen erzielen.

Die letzten Mutterlaugen von der Reinigung des essigsauren Bleies verdampfe man zur Trockne und verwende den aus wasserfreiem Salze bestehenden Rückstand zur Darstellung von Bleiessig.

Eigenschaften. Das essigsaure Blei scheidet sich bei langsamer Verdunstung seiner wässerigen Lösung in tafelförmig ausgebildeten, monoklinen, bei rascher Abkühlung in nadelförmigen Krystallen aus, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Das specif. Gewicht dieser Krystalle

beträgt 2,49. An trockner Luft verwittern die Krystalle des essigsauren Bleies und geben schon bei 40°, oder beim Stehen über Schwefelsäure, oder im Vacuum, oder bei wiederholtem Schütteln mit absolutem Alkohol ihr Krystallwasser vollständig ab. Erhitzt, schmilzt das krystallwasserhaltige essigsaure Blei bei 75,5° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Ueber 100° erhitzt, verliert das essigsaure Blei ausser dem Krystallwasser auch etwas Essigsäure und geht in Folge dessen in ein pulveriges, basisches Salz über, welches erst bei 280° C. schmilzt und bei noch höherer Temperatur in Kohlensäureanhydrid und Aceton zerfällt, während ein stark pyrophorischer Rückstand von fein vertheiltem Blei, Bleioxyd und Kohlenblei verbleibt. Das über Schwefelsäure, oder im Vacuum, oder durch absoluten Alkohol entwässerte essigsaure Blei schmilzt erst bei 200° zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit.

Das wasserfreie essigsaure Blei krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in absolutem Alkohol in dünnen Blättchen.

Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das essigsaure Blei: $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O$, in 2 Thln., bei 100° in $\frac{1}{2}$ Thle. Wasser, zu einer farblosen, süsslich-metallisch schmeckenden, stark giftig wirkenden Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaction. In Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst sich das essigsaure Blei im Verhältnisse von 1 : 8. In Aether ist dasselbe nur wenig löslich.

Die wässerige Lösung des essigsauren Bleies wird namentlich bei starker Verdünnung schon durch Kohlensäure zersetzt, indem kohlensaures Blei ausgeschieden und gleichzeitig Essigsäure frei gemacht wird, welche ihrerseits das übrige Salz vor der Zersetzung durch Kohlensäure schützt. Auch das trockene Salz erleidet bei der Aufbewahrung durch die Kohlensäure der Luft eine oberflächliche Zersetzung und löst sich daher häufig nur trübe in Wasser auf.

Mischt man eine kalte, 10procentige, wässerige Lösung von essigsaurem Blei mit dem halben Volumen kohlensäurefreien Salmiakgeistes von 10 Proc. NH^3gehalt, so tritt keine Fällung von Bleihydroxyd ein. Letztere findet erst statt bei weiterem Zusatz von Salmiakgeist oder beim Erwärmen der klaren Mischung. Kalkwasser und Barytwasser zeigen ein ähnliches Verhalten wie der Salmiakgeist. Auch Kalilauge erzeugt in der wässerigen Lösung des essigsauren Bleies zunächst keinen Niederschlag; erst nach einiger Zeit erstarrt die Mischung zu einem Brei von krystallinischem Bleioxydkalium.

Digerirt man die wässerige Lösung des essigsauren Bleies mit Bleioxyd, so entstehen mehrere basische Salze (s. unten). Auch mit Chlor-, Brom- und Jodblei geht das essigsaure Blei Doppelverbindungen ein, welche in ihrer Zusammensetzung den Formeln:

$$Pb\begin{cases}O.C^2H^3O\\Cl\end{cases},\quad Pb\begin{cases}O.C^2H^3O\\Br\end{cases},\quad Pb\begin{cases}O.C^2H^3O\\J\end{cases},$$

entsprechen. Diese Verbindungen entstehen, wenn man frisch bereitetes Chlor-, Brom-, Jodblei mit essigsaurer Bleilösung digerirt, oder, neben Essigsäure-Aethyläther, wenn man trocknes essigsaures Blei mit Chlor-, Brom-, Jodäthyl erhitzt.

Prüfung. Zum arzneilichen Gebrauche werde das essigsaure Blei nur im gereinigten Zustande angewendet. In letzterer Gestalt bilde dasselbe vollkommen farblose, durchscheinende Krystalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2 Thln. Wasser und in 8 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. zu einer klaren oder doch nur sehr schwach trüben Flüssigkeit lösen.

Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak scheide sich aus der wässerigen Lösung ein rein weisser Niederschlag ab, und zeige die über demselben sich absondernde Flüssigkeit keine Blaufärbung: Kupfer —.

Die durch Schwefelwasserstoff von Blei befreite wässerige Lösung des zu prüfenden Präparates hinterlasse nach dem Filtriren keinen Verdampfungsrückstand.

Anwendung. Das essigsaure Blei findet, ausser zu arzneilichen Zwecken, Verwendung in der Färberei, zur Darstellung der Rothbeize (essigsaurem Aluminium), ferner bei der Bereitung des Firniss, zur Herstellung von Bleifarben, namentlich von Bleiweiss und Chromgelb, etc.

Specif. Gewicht der essigsauren Bleilösung bei 20° nach Salomon:

Proc. $[(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O]$:	5	10	15	20	25	30
Specif. Gewicht:	1,0311	1,0622	1,0932	1,1242	1,1543	1,1844
Proc. $[(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O]$:	35	40	45	50		
Specif. Gewicht:	1,2142	1,244	1,2735	1,3030		

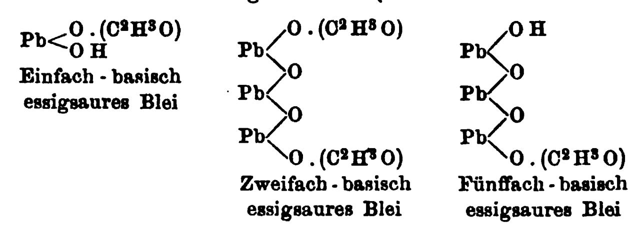
Basisch essigsaures Blei.

Wie bereits erwähnt, vereinigt sich das neutrale essigsaure Blei leicht mit Bleioxyd zu basischen Verbindungen. Dieselben entstehen zum Theil beim Erhitzen des neutralen essigsauren Bleies, leichter noch, wenn die Lösung des letzteren mit Bleioxyd digerirt oder gekocht wird. Je nach den Mengenverhältnissen, welche hierbei von neutralem essigsaurem Blei und von Bleioxyd zur Anwendung gelangen, ist die Zusammensetzung der entstehenden basischen Salze eine verschiedene. Gewöhnlich nimmt man die Existenz von vier verschiedenen basischen essigsauren Beisalzen an:

$2[(C^2H^3O^2)^2Pb] + PbO + H^2O$: Halb-basisch essigsaures Blei,
$(C^2H^3O^2)^2Pb + PbO + H^2O$: Einfach-basisch essigsaures Blei,
$(C^2H^3O^2)^2Pb + 2PbO$: Zweifach-basisch essigsaures Blei,
$(C^2H^3O^2)^2Pb + 5PbO + H^2O$: Fünffach-basisch essigsaures Blei.

Von diesen vier basischen Salzen ist das halb-basisch essigsaure Blei wahrscheinlich nur eine Molecularverbindung gleicher Molecüle des neutralen und des einfach-basich essigsauren Bleies: $[(C^2H^3O^2)^2Pb]$

$+ [(C^2H^3O^2)^2Pb + PbO + H^2O]$. Die Constitution der übrigen drei basischen Salze dürfte die folgende sein ($C^2H^3O = CH^3—CO$: Acetyl):



Die basisch essigsauren Bleisalze sind, mit Ausnahme des fünffach-basisch essigsauren Bleies, welches in kaltem Wasser unlöslich ist, in Wasser mit alkalischer Reaction löslich. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid werden sie in basisch kohlensaures Blei (Bleiweiss) und in neutrales essigsaures Blei zerlegt, welches bei genügender Verdünnung dann seinerseits zum Theil in kohlensaures Blei und freie Essigsäure zerfällt.

Halb-basisch essigsaures Blei: $2[(C^2H^3O^2)^2Pb] + PbO + H^2O$, wird erhalten durch Lösen von 1 Mol. kohlensäurefreien Bleioxyds (223 Thle.) in der erwärmten Auflösung von 2 Mol. neutralen essigsauren Bleies (758 Thle.) oder durch Erhitzen des verwitterten neutralen essigsauren Bleies auf 280°, bis die anfänglich dünnflüssige Masse zähflüssig geworden ist. Aus seiner sehr concentrirten Lösung scheidet sich das halb-basisch essigsaure Blei in tafelförmigen Krystallen aus, welche auch in Alkohol löslich sind.

Einfach-basisch essigsaures Blei: $(C^2H^3O^2)^2Pb + PbO + H^2O$, auch halb-essigsaures Blei genannt, entsteht, wenn man in der kochenden, concentrirten Lösung von 1 Mol. neutralen essigsauren Bleies (379 Thle.) 1 Mol. kohlensäurefreien Bleioxyds (223 Thle.) auflöst. Versetzt man alsdann die durch längeres Stehen geklärte Flüssigkeit mit dem 3- bis 4fachen Volum Alkohol, so scheiden sich allmälig Krystalle des einfach-basisch essigsauren Bleies aus, welche in Wasser sehr leicht mit alkalischer Reaction löslich sind.

Zweifach-basisch essigsaures Blei: $(C^2H^3O^2)^2Pb + 2PbO$, (Drittel-essigsaures Blei). Trägt man in die kochende Lösung von 1 Mol. neutralen essigsauren Bleies (379 Thle.) 2 Mol. kohlensäurefreien Bleioxyds (446 Thle.) ein, so lässt sich aus der geklärten Lösung durch Zusatz von Alkohol ein krystallinischer Niederschlag von zweifach-basisch essigsaurem Blei abscheiden. Dasselbe Salz bildet sich auch, wenn man die bei 30 bis 40° C. gesättigte wässerige Lösung von essigsaurem Blei mit soviel kohlensäurefreiem Salmiakgeist versetzt, dass eben ein Niederschlag zu entstehen anfängt. Bei ruhigem Kochen scheidet sich alsdann das zweifach-basisch essigsaure Blei in seideglänzenden Nadeln aus, welche in Wasser weniger leicht löslich sind, als die Krystalle des halb- und einfach-basisch essigsauren Bleies (bei 20° 1 : 18; bei 100° 1 : 5½).

Fünffach-basisch essigsaures Blei: $(C^2H^3O^2)^2Pb + 5PbO + H^2O$, (Sechstel-essigsaures Blei) bildet sich bei der Fällung von Bleiessig mit überschüssigem Ammoniak oder beim Erhitzen der wässerigen Lösung des neutralen oder eines weniger basisch essigsauren Bleies mit überschüssigem Bleioxyd. Das fünffach-basisch essigsaure Bei bildet ein weisses Pulver, welches in kaltem

Wasser unlöslich, in kochendem Wasser nur wenig löslich ist. Aus der kochend gesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich in seideglänzenden, kleinen Nadeln ab.

Bleiessig.

Syn.: *Liquor plumbi subacetici, acetum plumbi, acetum saturni, plumbum hydrico-aceticum solutum.*

Geschichtliches. Die als Bleiessig bezeichnete Lösung des basisch essigsauren Bleies war schon früher bekannt als das neutrale Salz, der Bleizucker, indem ersterer bereits von Geber (8. Jahrh.) dargestellt wurde. Die trübe Mischung des Bleiessigs mit gewöhnlichem oder mit alkalihaltigem Wasser bezeichnete man im 13. Jahrh. als *Lac virginale.* Die arzneiliche Anwendung des basisch essigsauren Bleies findet besonders seit 1760 statt, wo von Goulard ein *Extractum Saturni* durch Kochen von überschüssigem Bleioxyd mit Essig bereitet, und dieses, gemischt mit Alkohol und Wasser, als *Aqua Goulardi* oder als *Eau végeto-minérale de Goulard* verwendet wurde.

Darstellung. 3 Thle. neutrales essigsaures Blei werden mit 1 Thle. fein gepulverten, kohlensäurefreien Bleioxyds innig gemischt und das Gemenge, bedeckt in einer Porcellanschale, so lange im Wasserbade erhitzt, bis dasselbe zu einer gleichmässigen weissen oder röthlich-weissen Masse zusammengeschmolzen ist. Letztere werde alsdann mit 10 Thln. kochenden Wassers übergossen und noch so lange digerirt, bis sich die Schmelze ganz oder bis auf einen kleinen Rückstand zu einer trüben Flüssigkeit gelöst hat, welche nach dem Absetzen zu filtriren und in wohlverschlossenen Gefässen aufzubewahren ist.

Die Bildung von basisch essigsaurem Blei erfolgt ebenfalls, wenn man die wässerige Lösung des neutralen essigsauren Bleies längere Zeit mit fein gepulvertem Bleioxyd digerirt.

Eigenschaften. Der Bleiessig bildet eine farblose, schwach alkalisch reagirende, giftige Flüssigkeit von süsslichem, metallischem Geschmacke. Nach obigen Mengenverhältnissen bereitet, enthält derselbe, neben wenig einfach-basisch essigsaurem Blei: $(C^2H^3O^2)^2Pb + PbO + H^2O$, im Wesentlichen halb-basisch essigsaures Blei: $2[(C^2H^3O^2)^2Pb] + PbO + H^2O$, zu dessen Bildung, wie oben erörtert, 758 Thle. neutrales essigsaures Blei und 223 Thle. Bleioxyd erforderlich sind. Mit Alkohol und reinem kohlensäurefreiem Wasser mischt sich der Bleiessig ohne Trübung, wogegen gewöhnliches Wasser eine starke Trübung verursacht. Kohlensäureanhydrid, kohlensaure, schwefelsaure und salpetersaure Salze, sowie Chlor-, Brom- und Jodmetalle bewirken in dem Bleiessig starke Fällungen der entsprechenden Bleiverbindungen. In Gummi-arabicum-Lösung, sowie in den Lösungen anderer Pflanzengummi und Pflanzenschleime veranlasst der Bleiessig die Abscheidung unlöslicher Bleiverbindungen. Dextrinlösung erleidet hierdurch keine Fällung.

Vermischt man 2 Vol. Bleiessig mit 1 Vol. kohlensäurefreien, 10procentigen Ammoniaks, so entsteht in der Kälte zunächst kein Niederschlag, erst beim Stehen, schneller beim Erwärmen, erfolgt eine Abscheidung von weissem Bleihydroxyd. Mischt man den Bleiessig mit einer geringeren Menge Ammoniakflüssigkeit, so bildet sich allmälig unlösliches, basisch essigsaures Blei.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Bleiessigs ergiebt sich durch das specif. Gewicht: 1,235 bis 1,240, die vollkommene Farblosigkeit und die Abwesenheit von Kupfer. Der Bleiessig nehme daher auf Zusatz von Ammoniak keine Blaufärbung an.

Anwendung. Der Bleiessig dient zur Klärung schleim- und gummihaltiger Flüssigkeiten, sowie als äusserliches Arzneimittel. Eine Mischung aus 1 Thle. Bleiessig und 49 Thln. destillirten Wassers ist als „Bleiwasser, *Aqua plumbi*“, im arzneilichen Gebrauche. Zum gleichen Zwecke dient unter dem Namen „Goulard's Bleiwasser, *Aqua plumbi Goulardi*, *aqua vegeto-mineralis Goulardi*“ ein Gemisch aus 1 Thle. Bleiessig, 4 Thln. Alkohol von 68 bis 69 Proc. und 45 Thln. gewöhnlichen Wassers. Letztere Flüssigkeiten sind in Folge einer theilweisen Zersetzung des basisch essigsauren Bleies mehr oder minder stark getrübt.

Essigsaures Magnesium: $(C^2H^3O^2)^2Mg + 4H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Mg + 4H^2O$ (Magnesiumacetat), scheidet sich aus seiner sehr concentrirten Lösung bei langsamer Verdunstung in zerfliesslichen monoklinen Krystallen ab, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Essigsaures Zink: $(C^2H^3O^2)^2Zn + 2H^2O$ oder $\left.\begin{matrix}CH^3—CO.O\\CH^3—CO.O\end{matrix}\right\}Zn + 2H^2O$.

(C: 21,92; H: 2,74; O: 29,22; Zn: 29,68; H^2O: 16,44) oder
[$(C^2H^3O^2)^2Zn$: 83,56; H^2O: 16,44].

Syn.: *Zincum aceticum*, Zinkacetat.

Geschichtliches. Des essigsaure Zink scheint schon von Geber (8. Jahrh.) durch Lösen von unreinem Zinkoxyd in Essig bereitet worden zu sein. In den Arzneischatz wurde dasselbe durch Rademacher eingeführt, welcher es in bleihaltigem Zustande durch Zersetzung von schwefelsaurem Zink mit essigsaurem Blei bereitete.

Darstellung. 1 Thl. käufliches, blei- und eisenfreies Zinkoxyd werde in einem Kolben bei mässiger Wärme in 20 Thln. 30procentiger Essigsäure gelöst, die erzielte Lösung heiss filtrirt und alsdann zur Krystallisation bei Seite gestellt:

$2C^2H^4O^2$	+	ZnO	+	H^2O	=	[$(C^2H^3O^2)^2Zn + 2H^2O$]
Essigsäure		Zinkoxyd		Wasser		Essigsaures Zink
(120 = 400 v. 30 Proc.)		(81)				(219)

Die ausgeschiedenen Krystalle sind auf einem Trichter zu sammeln und nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier zu trocknen. Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen bei mässiger Temperatur des Wasserbades weitere Krystallisationen von essigsaurem Zink erzielt werden.

1 Thl. Zinkoxyd liefert der Theorie nach, entsprechend obiger Gleichung, 2,70 Thle. essigsaures Zink:

$$\underset{81}{ZnO} : [\underset{219}{(C^2H^3O^2)^2Zn + 2H^2O}] = 1 : x;\ x = 2,70.$$

In *praxi* wird die Ausbeute etwas weniger betragen.

Eigenschaften. Das essigsaure Zink scheidet sich beim Erkalten seiner wässerigen Lösung in weichen, sechsseitigen, monoklinen Tafeln oder Schuppen ab, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das specif. Gewicht derselben beträgt 1,72.

Beim Verdampfen scheidet sich aus heisser Lösung ein essigsaures Zink in krystallinischen Krusten ab, welches nur 1 Mol. Wasser enthält: $(C^2H^3O^2)^2Zn + H^2O$.

Die Krystalle des gewöhnlichen essigsauren Zinks: $(C^2H^3O^2)^2Zn + 2H^2O$, verwittern etwas an der Luft, indem sie einen Theil des Krystallwassers und, unter Bildung von basischem Salz, auch kleine Mengen von Essigsäure verlieren. Ueber Schwefelsäure und bei 100° C. giebt das Salz sein Krystallwasser vollständig ab.

Erhitzt man das essigsaure Zink in einem Reagensglase, so erweicht es, ohne dabei jedoch vollständig in seinem Krystallwasser zu schmelzen. Im Capillarrohre erhitzt, schmilzt das wasserhaltige Salz bei 235 bis 237° C., das wasserfreie bei 241 bis 242° C; gleichzeitig sublimirt etwas wasserfreies Salz in glänzenden Schuppen. Bei stärkerem Erhitzen wird das essigsaure Zink zersetzt, indem unter Abspaltung von Essigsäure zunächst ein basisches Salz entsteht, welches seinerseits in kohlehaltiges Zinkoxyd, Kohlensäureanhydrid und Aceton zerfällt.

Das essigsaure Zink löst sich in 3 Thln. kalten und in $1^1/_2$ Thln. kochenden Wassers zu einer sauer reagirenden, unangenehm metallisch schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst sich das Salz in der Kälte im Verhältnisse von 1 : 30, in der Siedehitze von 1 : 2.

Kocht man die wässerige Lösung des essigsauren Zinks einige Zeit, so scheidet sich, namentlich bei starker Verdünnung, schwer lösliches, unkrystallisirbares, basisches Salz aus. Letzteres entsteht auch, wenn man die concentrirte Lösung des neutralen essigsauren Zinks mit Zinkoxyd erwärmt.

Durch Lösen des neutralen essigsauren Zinks in erwärmter, reiner Essigsäure bildet sich ein saures Salz.

Prüfung. Das essigsaure Zink löse sich in der dreifachen Menge kalten Wassers klar auf zu einer farblosen, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit, aus welcher sich bei weiterer Verdünnung kein basisches Salz ausscheidet.

Die wässerige Lösung des Salzes (1 : 10) werde durch Schwefelwasserstoff rein weiss gefällt und hinterlasse das Filtrat nach vollständiger Abscheidung des Zinks keinen Verdampfungsrückstand. Fremde Metalle (Blei etc.) würden sich hierbei durch stärkere und geringere Färbung des abgeschiedenen Schwefelzinks, Magnesium- und andere Salze durch das Verbleiben eines Verdampfungsrückstandes bemerkbar machen.

Durch Kalilauge, Aetzammoniak und durch kohlensaures Ammonium werde die wässerige Lösung des essigsauren Zinks (1 : 10) rein weiss gefällt und löse sich der entstandene Niederschlag vollständig in einem Ueberschusse der betreffenden Fällungsmittel wieder auf: fremde Metallsalze —. Phosphorsaures Natrium veranlasse in der Lösung des Salzes in überschüssigem Aetzammoniak auch bei längerem Stehen keine Abscheidung: Magnesiumsalz —.

Beim Erwärmen mit reiner concentrirter Schwefelsäure erleide das Salz keine Schwärzung: empyreumatische Stoffe etc. —.

Essigsaures Cadmium: $(C^2H^3O^2)^2Cd + 3H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Cd + 3H^2O$ (Cadmiumacetat), bildet farblose, sehr leicht lösliche, monokline Krystalle.

Essigsaures Nickel: $(C^2H^3O^2)^2Ni + 4H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Ni + 4H^2O$ (Nickelacetat), krystallisirt in monoklinen, an der Luft verwitternden, grünen Krystallen, die in 6 Thln. Wasser löslich sind.

Essigsaures Kobalt: $(C^2H^3O^2)^2Co + 4H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Co + 4H^2O$ (Kobaltacetat), bildet zerfliessliche, violette, monokline Krystalle.

Essigsaures Eisenoxydul: $(C^2H^3O^2)^2Fe + 4H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Fe + 4H^2O$ (Ferroacetat), wird in sehr unbeständigen, grünlichen, monoklinen Krystallen erhalten, wenn man metallisches Eisen in Essigsäure löst und die hierbei resultirende Flüssigkeit bei Luftabschluss verdunstet. In Lösung nimmt das Salz leicht Sauerstoff auf und wirkt in Folge dessen als Reductionsmittel. Eine Lösung von Eisen in Holzessig findet unter den Namen „Schwarzbeize, holzsaures Eisen, Eisenbeize“ Anwendung in der Färberei und Kattundruckerei.

Essigsaures Eisenoxyd.

(Ferriacetat.)

Das neutrale essigsaure Eisenoxyd:

$$(C^2H^3O^2)^6Fe^2 \text{ oder } (CH^3—CO.O)^6Fe^2,$$

ist ein sehr unbeständiger, zur Bildung basischer Salze neigender Körper, welcher in Folge dessen im reinen Zustande nur wenig bekannt ist. Dasselbe wird erhalten durch Lösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in einer äquivalenten Menge Essigsäure. Verdunstet man die hierbei entstehende tief rothbraune Lösung bei möglichst niedriger Temperatur, so bleibt neutrales essigsaures Eisenoxyd als eine schwarzbraune, in Wasser und Alkohol lösliche, syrupförmige Masse zurück.

Trocknes Eisenhydroxyd löst sich nicht in Essigsäure.

Aus der rothbraunen Lösung, welche beim Vermischen der Lösung eines Eisenoxydsalzes mit essigsauren Salzen entsteht, lässt sich selbst beim vorsichtigsten Verdunsten kein neutrales essigsaures Eisenoxyd, sondern nur basisches Salz erhalten.

Mit salpetersaurem Eisenoxyd und mit Eisenchlorid liefert das neutrale essigsaure Eisenoxyd eigenthümliche, rothbraun gefärbte, krystallisirbare Doppelsalze. Letztere entstehen beim Auflösen von Eisenhydroxyd in einem Gemische von Essigsäure und Salpetersäure, bezüglich Salzsäure. Diese Doppelsalze können aufgefasst werden als Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$, in dem die Wasserstoffatome zum Theil durch Acetyl: C^2H^3O, zum Theil durch Nitroxyl: NO^2, bezüglich die Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt sind, z. B.:

$$Fe^2\begin{cases}(O.NO^2)^4\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases} + 8H^2O;\quad Fe^2\begin{cases}(O.NO^2)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases} + 6H^2O;$$

$$Fe^2\begin{cases}Cl^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases} + 3H^2O.$$

Ein basisch essigsaures Eisenoxyd von der Formel $Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases}$ ist in dem officinellen *Liquor ferri acetici* (s. unten) enthalten und kann hieraus durch Eindampfen bei möglichst niedriger Temperatur (unter 70° C.) in Gestalt einer rothbraunen, in Wasser und in Alkohol löslichen amorphen Masse erhalten werden. Basisch essigsaure Eisenoxyde von nicht näher bekannter Zusammensetzung entstehen ferner, wenn der verdünnte officinelle *Liquor ferri acetici* der Luft ausgesetzt wird, oder wenn man denselben im verdünnten Zustande zum Kochen erhitzt.

Alle diese basisch essigsauren Eisenoxyde sind zu betrachten als Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$, in welchem die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen nur theilweise durch das einwerthige Radical Acetyl: C^2H^3O oder $CH^3—CO$, ersetzt sind, während das neutrale essigsaure Eisenoxyd sich von dem Eisenhydroxyd durch Ersatz sämmtlicher Hydroxylwasserstoffatome durch Acetyl: C^2H^3O, ableitet, z. B.:

$Fe^2(OH)^6$	$Fe^2(O.C^2H^3O)^6$	$Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases}$	$Fe^2\begin{cases}(OH)^4\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases}$
Eisenhydroxyd	Neutrales essigsaures Eisenoxyd	Basisch essigsaure Eisenoxyde	

Liquor Ferri acetici Pharm. germ.

Syn.: Essigsaure Eisenoxydlösung, Ferriacetatlösung.

Geschichtliches. Eine Vorschrift zur Darstellung der Auflösung des essigsauren Eisenoxyds ist zuerst von Klaproth (1801) gegeben worden.

Darstellung. Das aus 100 Thln. schwefelsaurer Eisenoxydlösung vom specif. Gewichte 1,317 bis 1,319 (*Liquor ferri sulfurici oxydati Pharm. germ.*) durch Fällung mittelst Salmiakgeist bereitete Eisenhydroxyd (vergl. I. anorg. Thl., S. 604 u. f.) werde durch Auswaschen vollständig von schwefelsaurem Ammonium befreit, alsdann in einem Tuche, unter zeitweiligem Um-

wenden, so weit ausgepresst, dass das Gewicht des feuchten Eisenhydroxyds 45 bis 50 Thle. beträgt. Das derartig ausgepresste Eisenhydroxyd bringe man in zerbröckeltem Zustande in eine verschliessbare Flasche, übergiesse es mit 60 Thln. 30procentiger Essigsäure oder geeigneter mit 36 Thln. Essigsäure von 50 Proc. und stelle die Mischung, unter zeitweiligem Umschütteln, so lange an einem kühlen Orte bei Seite, bis das Eisenhydroxyd vollständig gelöst ist. Wendet man an Stelle der 30procentigen Essigsäure eine Säure von 50 Proc. an, welche sich in gleicher Reinheit wie jene im Handel befindet, so genügt es schon, wenn das Eisenhydroxyd vor der Auflösung bis zum Gewichte von 60 Thln. ausgepresst wird. Die schliesslich erzielte rothbraune Lösung werde filtrirt und mit Wasser bis zum specif. Gewichte 1,134 bis 1,138 (auf etwa 100 Thle.) verdünnt.

Behufs Erzielung eines haltbaren, den Angaben der *Pharm. germ.* entsprechenden *Liquor ferri acetici* ist es erforderlich dass das angewandte Eisenhydroxyd vollständig frei sei von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd (vergl. I. anorg. Thl., S. 605 u. f.) und von schwefelsaurem Ammonium, da beide Salze die Haltbarkeit wesentlich beeinflussen. Ferner ist es nöthig, das Eisenhydroxyd vor der Auflösung durch gleichmässiges Auspressen genügend zu entwässern, da anderenfalls nicht die erforderliche Concentration des Liquors (specif, Gewicht 1,134 bis 1,138) erzielt werden würde. Schliesslich nehme man das Auflösen des Eisenhydroxyds in verdünnter Essigsäure in der Kälte vor, da bei Anwendung von Wärme leicht eine Abscheidung unlöslicher Eisenacetate stattfindet.

Die Lösung des frisch gefällten Eisenhydroxyds, in den nach obiger Vorschrift zur Anwendung kommenden Essigsäuremengen, erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenhydroxyd}}{Fe^2(OH)^6} + \underset{\text{Essigsäure}}{4\,C^2H^4O^2} = \underset{\text{Basisch essigsaures Eisenoxyd}}{Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases}} + \underset{\text{Wasser.}}{4\,H^2O}$$

Eigenschaften. Der nach obiger Vorschrift bereitete *Liquor ferri acetici* ist eine dunkelrothbraune, nach Essigsäure riechende, herbe schmeckende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,134 bis 1,138, entsprechend einem Gehalte von 8 Proc. metallischen Eisens: Fe, oder 15,28 Proc. Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$, oder 11,42 Proc. Eisenoxyd: Fe^2O^3, oder 27,28 Proc. basisch essigsauren Eisenoxyds: $Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases}$. Mit Wasser und mit Alkohol ist der *Liquor ferri acetici* in der Kälte klar mischbar; erwärmt man aber die Mischung zum Kochen, so findet eine Abscheidung von unlöslichem, basisch essigsaurem Eisenoxyd statt. Letztere vollzieht sich auch beim Erhitzen des unverdünnten Liquors, ebenso bei längerem Stehen desselben an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich in verdünntem Zustande und bei Anwesenheit gewisser anorganischer Salze.

Wie bereits oben erwähnt, bleibt bei dem Verdunsten des *Liquor ferri acetici* bei möglichst niedriger Temperatur ein rothbrauner, amor-

pher Rückstand, welcher in Wasser und in Alkohol wieder mit rothbrauner Farbe löslich ist. Dieses amorphe Pulver, welches als *Ferrum aceticum siccum* arzneiliche Anwendung findet, lässt sich in gut verschlossenen Gefässen ohne Veränderung aufbewahren. Seiner Zusammensetzung nach dürfte dasselbe im Wesentlichen der Formel $Fe^2 \begin{cases}(O\,H)^2 \\ (O\,.\,C^2H^3O)^4\end{cases}$ entsprechen.

Streicht man den bei mässiger Temperatur bis zur Syrupsconsistenz verdunsteten *Liquor ferri acetici* in dünner Schicht auf Glasplatten und bewirkt alsdann die vollständige Austrocknung, so resultirt das *Ferrum aceticum siccum* in rothbraunen, durchsichtigen Lamellen (Blätterpräparat). 1 Thl. des trocknen basisch essigsauren Eisenoxyds entspricht dem Eisengehalte nach etwa 4 Thln. des *Liquor ferri acetici* vom specif. Gewichte 1,134 bis 1,138.

Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure führen das basisch essigsaure Eisenoxyd in die entsprechenden Eisenoxydsalze über und geht in Folge dessen die rothbraune Farbe des Eisenacetats in die gelbe der letzteren Salze über. Phosphorsäure bewirkt zunächst eine Fällung von phosphorsaurem Eisenoxyd, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels sich jedoch wieder auflöst.

Aetzende und kohlensaure Alkalien scheiden aus der Lösung des basisch essigsauren Eisenoxyds alles Eisen als Eisenhydroxyd aus. Gegen Blutlaugensalz und gegen Gerbsäure verhält sich das essigsaure Eisenoxyd wie die anorganischen Eisenoxydsalze.

Fügt man zu dem mit 300 bis 400 Thln. Wasser verdünnten *Liquor ferri acetici* einige Tropfen Rhodankalium- oder Rhodanammoniumlösung, so findet zum Unterschiede von den anorganischen Eisenoxydsalzen keine Rothfärbung durch gebildetes Eisenrhodanid: $Fe^2(CNS)^6$, statt, letztere tritt dagegen sofort ein, sobald man der Flüssigkeit eine sehr geringe Menge Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure zusetzt. Auch aus jodsäurefreiem Jodkalium vermag die verdünnte Eisenacetatlösung, entgegen den anorganischen Eisenoxydsalzen, kein Jod abzuscheiden. Stärkekleister verursacht mithin in einem derartigen Gemische keine Blaufärbung, dieselbe tritt jedoch nach kürzerer oder längerer Zeit ein, sobald man der Mischung eine Spur obiger Mineralsäuren zusetzt. Dies eigenthümliche Verhalten der verdünnten Lösung des basisch essigsauren Eisenoxyds dient bei Abwesenheit von anorganischen Eisenoxydsalzen zum Nachweise freier Mineralsäuren.

Der *Liquor ferri acetici* werde in wohlverschlossenen Gefässen, geschützt vor Licht und Staub, aufbewahrt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Liquor ferri acetici* ergiebt sich zunächst durch das specif. Gewicht 1,134 bis 1,138 und das Aeussere. Derselbe sei vollkommen klar, setze in der Ruhe nichts ab und zeige kein Opalisiren: unlösliches basisch essigsaures Eisenoxyd —.

Der mit Wasser verdünnte Liquor (1 : 5) liefere nach dem Vermischen mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction ein Filtrat, welches weder durch Schwefelwasserstoff getrübt wird: Kupfer Zink —, noch, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, durch Chlorbaryum: schwefelsaures Salz — und durch salpetersaures Silber: Chlorverbindungen — eine Veränderung erleidet. Ein anderer Theil dieses ammoniakalischen Filtrates hinterlasse nach dem Verdampfen und Verjagen des Ammoniaksalzes durch schwaches Glühen keinen Rückstand: Alkalisalze etc. —.

Der richtige Gehalt des officinellen Präparates an Eisen (8 Proc. Fe = 11,42 Proc. Fe^2O^3) ergiebt sich einestheils durch das specif. Gewicht, anderentheils dadurch, dass man in einer genau abgewogenen Menge desselben (1 bis 2 g), nach Verdünnung mit Wasser, das Eisen durch Ammoniak als Eisenhydroxyd abscheidet und letzteres alsdann als Eisenoxyd zur Wägung bringt (vergl. I. anorg. Thl., S 583).

Anwendung. Die wässerige Lösung des essigsauren Eisenoxyds (Ferriacetats) findet, ähnlich wie die des essigsauren Eisenoxyduls, Anwendung als Beize in der Färberei und Kattundruckerei. Die officinelle Eisenacetatlösung dient als solche, oder gemischt mit Alkohol und Essigäther, als *Tintura ferri acetici aetherea* (9 Thle. *Liquor ferri acetici*, 2 Thle. Alkohol, 1 Thl. Essigäther) ausschliesslich zu arzneilichen Zwecken.

Tinctura ferri acetici Rademacheri.

(Rademacher'sche Eisentinctur.)

Darstellung. 23 Thle. reinen schwefelsauren Eisenoxyduls [1]) werden mit 24 Thln. krystallisirten essigsauren Bleies innig verrieben, die breiförmige Masse alsdann in einem eisernen Kessel mit 48 Thln. Wasser und mit 96 Thln. Essig bis zum Aufkochen erhitzt und schliesslich nach dem Erkalten in einer Flasche mit 80 Thln. Alkohol versetzt. Die auf diese Weise erhaltene Mischung ist hierauf unter zeitweiligem Umschütteln, lose verstopft, so lange an einem dunklen Orte bei Seite zu setzen, bis sie eine rein rothbraune Farbe angenommen hat und erst dann zu filtriren.

Durch die Wechselwirkung zwischem dem schwefelsauren Eisenoxydule und dem essigsauren Blei entsteht zunächst (a) essigsaures Eisenoxydul, welches allmälig durch Aufnahme von Sauerstoff (b) in basisches essigsaures Eisenoxyd und dieses weiter unter Mitwirkung der vorhandenen freien Essigsäure (c) in neutrales essigsaures Eisenoxyd übergeht. Die fertige Tinctur enthält daher neben etwas schwefelsaurem Eisen im Wesentlichen neutrales essigsaures Eisenoxyd. Nachstehende Gleichungen mögen die einzelnen Vorgänge illustriren:

a) $[FeSO^4 + 7H^2O] + [(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O] = (C^2H^3O^2)^2Fe$

Schwefels. Eisenoxydul (278) — Essigsaures Blei (379) — Essigs. Eisenoxydul

$+ PbSO^4 + 10H^2O$

Schwefels. Blei — Wasser

---

1) 20 Thle. $FeSO^4 + 7H^2O$ sind schon mehr als ausreichend zur Zersetzung von 24 Thln. $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O$.

b) $2(C^2H^3O^2)^2Fe + H^2O + O = Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases}$

Essigs. Eisenoxydul — Wasser — Sauerstoff — Basisch essigs. Eisenoxyd

c) $Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases} + 2C^2H^4O^2 = Fe^2(O.C^2H^3O)^6 + 2H^2O$

Basisch essigs. Eisenoxyd — Essigsäure — Neutrales essigs. Eisenoxyd — Wasser.

Der Eisengehalt der Rademacher'schen Eisentinctur ist kein constanter, indem je nach der Bereitungs- und Aufbewahrungsweise der theoretische Eisengehalt (etwa 2,6 Proc. Fe^2O^3) sich durch Ausscheidung unlöslicher, basischer Eisenacetate mehr oder weniger stark vermindert.

Eine constanter zusammengesetzte, etwa 1,5 Proc. Fe^2O^3 enthaltende Tinctur kann leicht durch Vermischen von 4 Thln. *Liquor ferri acetici*, 2 Thln. 30procentiger Essigsäure, 14 Thln. Wasser und 10 Thln. Alkohol bereitet werden.

Essigsaures Mangan: $(C^2H^3O^2)^2Mn + 4H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Mn + 4H^2O$ (Manganacetat), krystallisirt in röthlichen, luftbeständigen, monoklinen Tafeln, welche in 3 Thln. Wasser löslich sind.

Essigsaures Aluminium.

(Aluminiumacetat, essigsaure Thonerde.)

Das neutrale essigsaure Aluminium von der Zusammensetzung $(C^2H^3O^2)^6Al^2$ oder $(CH^3—CO.O)^6Al^2$ oder $Al^2(O.C^2H^3O)^6$, ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Letztere wird erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Aluminium mit essigsaurem Baryum, oder durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in einer entsprechenden Menge Essigsäure. Verdunstet man die wässerige Lösung des neutralen essigsauren Aluminiums, so findet eine Abspaltung von Essigsäure und Bildung basischer Salze statt, deren Natur und Zusammensetzung verschieden ist, je nach der Temperatur, welche bei dem Verdampfen innegehalten wurde. Findet die Verdunstung unterhalb 38° C. statt, so verbleibt ein weisser, gummiartiger, in Wasser löslicher Rückstand von adstringirendem Geschmacke, dessen Znsammensetzung wahrscheinlich der Formel $Al^2\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases}$ entspricht. Erhitzt man die Lösung des neutralen essigsauren Aluminiums zum Kochen, so scheidet sich ein in Wasser unlösliches basisches Salz, vielleicht $Al^2\begin{cases}(OH)^4\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases}$, als weisser voluminöser Niederschlag aus.

Auf dieser leichten Zersetzbarkeit der Lösung des neutralen essigsauren Aluminiums beruht die Anwendung desselben als Beize in der Baumwollenfärberei und Zeugdruckerei — **Rothbeize** —, sowie die Benutzung zum Wasserdichtmachen von Wollgeweben etc. Zu diesen Zwecken imprägnirt man die betreffenden Zeuge mit einer Lösung des essigsauren Aluminiums, welche durch Zersetzung von Alaun mit essig-

saurem Blei, essigsaurem Calcium oder essigsaurem Natrium bereitet wird, trocknet dieselben unter Anwendung von Wärme und bewirkt so eine Abscheidung von basischem Aluminiumacetat in der Zeugfaser.

Auch zu arzneilichen Zwecken findet nur eine wässerige Lösung des essigsauren Aluminiums als *Liquor aluminii acetici* von verschiedener Concentration und von grösserer oder geringerer Reinheit Verwendung.

Liquor aluminii acetici.

Syn.: *Alumina acetica soluta, liquor aluminae aceticae.*

Geschichtliches. Die wässerige Lösung des essigsauren Aluminiums ist durch Burow in den Arzneischatz eingeführt worden.

Darstellung. Eine Lösung von 67 Thln. krystallisirten schwefelsauren Aluminiums in 180 Thln. kalten Wassers werde unter Umrühren in eine Lösung von 76,5 Thln. zuvor getrockneten essigsauren Baryums in 150 Thln. kalten Wassers gegossen und nach dem vollständigen Absetzen filtrirt:

$$\underset{\substack{\text{Schwefels. Aluminium} \\ (666,8)}}{[Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O]} + \underset{\substack{\text{Essigs. Baryum} \\ (765,0)}}{3\,(C^2H^3O^2)^2Ba} = \underset{\substack{\text{Essigs. Aluminium} \\ (408,8)}}{(C^2H^3O^2)^6Al^2} + \underset{\text{Schwefels. Baryum}}{3\,BaSO^4} + \underset{\text{Wasser.}}{18\,H^2O}$$

Die hierdurch resultirende Lösung enthält 10 Proc. essigsaures Aluminium: $(C^2H^3O^2)^6Al^2$.

Zum äusserlichen Gebrauche lässt sich eine etwas verdünntere, durch essigsaures Kalium verunreinigte Lösung des essigsauren Aluminiums auch in folgender Weise bereiten:

a. In eine Lösung von 95 Thln. Kaliumalaun in 700 Thln. kalten Wassers trage man unter Umrühren 102 Thle. zuvor getrockneten, fein gepulverten essigsauren Baryums ein und filtrire die Mischung nach dem vollständigen Absetzen:

$$\underset{\substack{\text{Kaliumalaun} \\ (948,8)}}{[Al^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O]} + \underset{\substack{\text{Essigs. Baryum} \\ (1020,0)}}{4\,(C^2H^3O^2)^2Ba} = \underset{\substack{\text{Essigs. Aluminium} \\ (408,8)}}{(C^2H^3O^2)^6Al^2} + \underset{\text{Essigs. Kalium}}{2\,C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Schwefels. Baryum}}{4\,BaSO^4} + \underset{\text{Wasser.}}{24\,H^2O}$$

Die auf diese Weise erhaltene Lösung enthält neben nahezu 2,4 Proc. essigsauren Kaliums 5 Proc. essigsaures Alnminium: $(C^2H^3O^2)^6Al^2$.

b. In eine Lösung von 95 Thln. Kaliumalaun in 700 Thln. kalten Wassers werden unter Umrühren 151 Thle. krystallisirten, fein gepulverten essigsauren Bleies eingetragen, die Mischung einige Zeit an einem möglichst kühlen Orte bei Seite gestellt und alsdann filtrirt:

$$\underset{\substack{\text{Kaliumalaun} \\ (948,8)}}{(Al^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O]} + \underset{\substack{\text{Essigs. Blei} \\ (1516,0)}}{4\,[(C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,H^2O]} = \underset{\substack{\text{Essigs. Aluminium} \\ (408,8)}}{(C^2H^3O^2)^6Al^2} + \underset{\text{Essigs. Kalium}}{2\,C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Schwefels. Blei}}{4\,PbSO^4} + \underset{\text{Wasser.}}{36\,H^2O}$$

Eine derartige Lösung enthält etwa 5 Proc. essigsaures Aluminium: $(C^2H^3O^2)^6Al^2$. Ausser essigsaurem Kalium (etwa 2,4 Proc.) finden sich jedoch in derselben noch kleine Mengen schwefelsauren Bleies, welche bei dieser Darstellungsmethode in Lösung bleiben. Will man letztere entfernen, so leite man in die filtrirte Lösung Schwefelwasserstoff ein bis zur Sättigung, lasse das ausgeschiedene Schwefelblei absetzen, filtrire und setze die Flüssigkeit in einer flachen Schale, unter zeitweiligem Umrühren, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff vollständig verschwunden ist.

In noch einfacherer Weise, als durch Schwefelwasserstoff, lassen sich die kleinen Mengen von schwefelsaurem Blei, welche bei Anwendung von Bleiacetat in dem *Liquor aluminii acetici* verbleiben, durch Zusatz einer entsprechend kleinen Menge von Schwefelbaryum oder Schwefelcalcium oder auch Schwefelkalium leicht entfernen.

Wendet man an Stelle von 95 Thln. Kaliumalaun 67 Thle. krystallisirten schwefelsauren Aluminiums an, so kann auch nach letzterer Vorschrift (b) eine Lösung von nahezu reinem essigsaurem Aluminium erzielt werden, deren Concentration durch Verminderung des zur Lösung angewendeten Wassers nach Belieben (bis etwa zu einem Gehalte von 20 Proc. $(C^2H^3O^2)^6Al^2$) gesteigert werden kann.

Der *Liquor aluminii acetici* ist eine klare, farblose, sauer reagirende, adstringirend schmeckende Flüssigkeit von antiseptischer Wirkung. Beim Erwärmen und noch mehr beim Aufkochen tritt starke Trübung oder Fällung ein von ausgeschiedenem basischem Aluminiumacetat.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergiebt sich ausser durch obige Kennzeichen, durch folgende Merkmale:

Chlorbaryumlösung verursache nur eine geringe Trübung: schwefelsaures Salz —; Schwefelwasserstoff bewirke keine oder doch nur eine sehr geringe Braunfärbung: Blei —; verdünnte Schwefelsäure veranlasse keine Trübung: Baryumsalz —.

Behufs Ermittelung des Gehaltes an essigsaurem Aluminium scheidet man aus einer genau gewogenen Menge des zu prüfenden Präparates (5 bis 10 g) mittelst kohlensaurer Ammoniumlösung das Aluminium als Hydroxyd ab und bringt letzteres als Aluminiumoxyd zur Wägung (vergl. I. anorg. Thl., S. 664 und 665). Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(102,8)}{Al^2O^3} : \underset{(408,8)}{(C^2H^3O^2)^6Al^2} = \text{gef. Menge } Al^2O^3 : x$$

Etwa vorhandenes Blei- oder Baryumsalz ist vor der Fällung des Aluminiums, durch Schwefelwasserstoff, bezüglich durch verdünnte Schwefelsäure, erst zu entfernen.

Die Anwesenheit von essigsaurem Kalium würde sich durch das Verbleiben eines beträchtlichen feuerbeständigen Rückstandes zu erkennen geben, wenn man das Filtrat von dem in obiger Weise abgeschiedenen Aluminiumhydroxyd eindampft und das Zurückbleibende schwach glüht.

Der *Liquor aluminii acetici* werde in wohlverschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Essigsaures Uranoxyd:

$(C^2H^3O^2)^2[UO^2] + 3H^2O$ oder $(CH^3{-}CO.O)^2[UO]^2 + 3H^2O$ (Uraniacetat).

Zur Darstellung des essigsauren Uranoxyds erhitzt man zunächst salpetersaures Uranoxyd so lange gelinde, als noch saure Dämpfe entweichen und löst alsdann das zurückbleibende, mit etwas basischem Uranoxydnitrat verunreinigte Uranhydroxyd: $[UO^2](OH)^2$, in heisser 30procentiger Essigsäure. Die so erzielte gelbe Lösung ist hierauf zu filtriren und zur Krystallisation einzudampfen, wobei das noch beigemengte salpetersaure Uranoxyd in der Mutterlauge verbleibt.

Das essigsaure Uranoxyd scheidet sich beim Abkühlen seiner verdünnten Lösung in gelben Quadratoctaëdern ab, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten: $(C^2H^3O^2)^2[UO^2] + 3H^2O$. Aus der heissen, concentrirten, namentlich sehr sauren Lösung scheidet sich das Salz auch mit 2 Mol. Krystallwasser: $(C^2H^3O^2)^2[UO^2] + 2H^2O$, in gelben rhombischen Säulen aus.

Im Lichte und bei längerem Kochen erleidet die wässerige Lösung des essigsauren Uranoxyds eine theilweise Zersetzung. Mit den essigsauren Salzen des Ammoniums, Kaliums, Natriums, Calciums, Baryums, Strontiums und Magnesiums liefert das essigsaure Uranoxyd krystallisirbare Doppelsalze.

Das essigsaure Uranoxyd dient zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure (vergl. I. anorg. Thl., S. 267).

Essigsaures Kupfer: $(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Cu + H^2O$.

[C: 24,09; H: 3,01; O: 32,13; Cu: 31.73; H^2O: 9,04] oder
[$(C^2H^3O^2)^2Cu$: 90,96; H^2O: 9,04.]

Syn.: *Cuprum aceticum*, *aerugo crystallisata*, neutrales essigsaures Kupfer, neutrales essigsaures Kupferoxyd, neutrales Kupferacetat, Cupriacetat, krystallisirter Grünspan.

Geschichtliches. Das neutrale essigsaure Kupfer scheint zuerst von Basilius Valentinus (im 15. Jahrh.) bereitet zu sein. Später erhielt dasselbe zur Verheimlichung der Bereitungsweise von den Fabrikanten den Namen „destillirter Grünspan“.

Das neutrale essigsaure Kupfer wird erhalten durch Auflösen von Kupferoxyd, Kupferhydroxyd, kohlensaurem Kupfer und von Grünspan in verdünnter Essigsäure.

Darstellung. 1 Thl. fein zerriebener Grünspan werde mit 6 Thln. Wasser zum Kochen erhitzt und alsdann der Mischung soviel 30procentige Essigsäure zugesetzt, dass eine vollständige Lösung des basischen Salzes erfolgt. Hierauf filtrire man die Flüssigkeit und stelle sie zur Krystallisation bei Seite. Die ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier zu trocknen. Aus der Mutterlauge können, nach Zusatz von etwas 30procentiger Essigsäure, durch Eindampfen weitere Krystallisationen erzeugt werden.

Eigenschaften. Das neutrale essigsaure Kupfer krystallisirt in dunkelblaugrünen, monoklinen Krystallen vom specif. Gewicht 1,914. An der Luft verwittern dieselben oberflächlich und überziehen sich in Folge dessen mit einer blaugrünen pulverigen Schicht. Ueber Schwefelsäure und bei 100° verliert das essigsaure Kupfer sein Krystallwasser

vollständig. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das essigsaure Kupfer in 14 bis 15 Thln., bei 100° in 5 Thln. Wasser zu einer blaugrünen, ekelhaft metallisch schmeckenden, giftigen Flüssigkeit. Auch in Alkohol ist das Salz löslich, namentlich bei Zusatz einer geringen Menge verdünnter Essigsäure.

Erhitzt man das essigsaure Kupfer, so geht zwischen 240 und 260° C. kupferhaltige Essigsäure — früher Kupferspiritus genannt — über, während als Rückstand basisch essigsaures Kupfer verbleibt. Bei etwas höherer Temperatur (270° C.) treten weisse Dämpfe auf, die sich in Gestalt lockerer, weisser Flocken verdichten. Letztere bestehen aus essigsaurem Kupferoxydul: $(C^2H^3O^2)^2Cu^2$ (Cuproacetat). Ueber 300° C. findet vollständige Zersetzung des essigsauren Kupfers statt, indem Aceton, Kohlensäureanhydrid und andere Gase entweichen, während ein Gemenge aus Kupfer, Kupferoxydul und Kohle als Rückstand bleibt.

Erhitzt man die Krystalle des essigsauren Kupfers auf dem Platinbleche, so entzünden sich die entweichenden Dämpfe und verbrennen mit grüngesäumter Flamme.

Kocht man eine verdünnte Lösung des essigsauren Kupfers längere Zeit, so entweicht Essigsäure und es scheiden sich allmälig hellblaue, mikroskopische Nadeln von zweifach-basisch essigsaurem Kupfer: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + 2CuO + 2H^2O]$ aus, welche allmälig jedoch weiter in Kupferoxyd und Essigsäure zerlegt werden. Ist die wässerige Lösung des essigsauren Kupfers nicht allzu stark verdünnt, so lässt sie sich im Wasserbade ohne merkliche Zersetzung, namentlich bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure, concentriren.

Setzt man eine gesättigte, etwas freie Essigsäure enthaltende wässerige Lösung des essigsauren Kupfers der Einwirkung der Kälte aus, so findet eine Abscheidung grosser rhombischer Krystalle statt von der Farbe des Kupfervitriols, deren Zusammensetzung der Formel $(C^2H^3O^2)^2Cu + 5H^2O$ entspricht. Letzteres Salz besitzt jedoch nur eine geringe Beständigkeit, indem es schon bei 30 bis 35° C. unter Abgabe von Wasser zu einem feuchten Krystallpulver des gewöhnlichen Kupferacetats zerfällt.

Prüfung. Das essigsaure Kupfer löse sich vollständig in überschüssiger kohlensaurer Ammoniumlösung zu einer tiefblauen, auch bei längerem Stehen Nichts absetzenden Flüssigkeit auf: Eisen-, Aluminium-, Kalksalze —. Zur Constatirung der Abwesenheit von Zink-, Magnesium- und Alkalisalzen fälle man zunächst das Kupfer aus der wässerigen, 1 : 20 bereiteten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung des zu prüfenden Salzes mit Schwefelwasserstoff aus und filtrire das abgeschiedene Schwefelkupfer ab. Das so gewonnene schwefelwasserstoffhaltige Filtrat erleide alsdann durch Zusatz von Ammoniak keine Veränderung: Eisen-, Zinksalz —, ebensowenig hinterlasse dasselbe einen Verdampfungsrückstand: Magnesium-, Alkalisalze etc.

Die unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure bereitete wässerige Lösung des essigsauren Kupfers (1 : 20) werde weder durch Salpetersäure enthaltende salpetersaure Silberlösung: Chlormetalle —, noch durch Chlorbaryumlösung: schwefelsaures Salz —, noch durch Vermischen mit dem 3- bis 4fachen Volum verdünnter Schwefelsäure: Blei — getrübt.

Anwendung. Das neutrale essigsaure Kupfer findet unter dem Namen „destillirter Grünspan" Verwendung in der Färberei und Druckerei, sowie zur Herstellung von Kupferfarben. Eine verdünnte, schwach alkoholische Lösung des neutralen essigsauren Kupfers dient unter dem Namen „*Tinctura cupri acetici Rademacheri*" als Arzneimittel.

Tinctura cupri acetici Rademacheri.

Darstellung. 12 Thle. krystallisirten, reinen schwefelsauren Kupfers reibe man mit 15 Thln. krystallisirten essigsauren Bleies zu einem gleichmässigen Brei, erhitze letzteren mit 68 Thln. destillirten Wassers bis zum Kochen, lasse alsdann die Mischung erkalten und füge hierauf noch 52 Thle. Alkohol von 90 bis 91 Proc. zu:

$$\underset{\substack{\text{Schwefels. Kupfer}\\(249,2)}}{[CuSO^4 + 5H^2O]} + \underset{\substack{\text{Essigs. Blei}\\(379)}}{[(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O} = \underset{\substack{\text{Essigs. Kupfer}\\(199,2)}}{[(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O)}$$

$$+ \underset{\text{Schwefels. Blei}}{PbSO^4} + \underset{\text{Wasser.}}{7H^2O}$$

Nachdem die Flüssigkeit, unter zeitweiligem Umschütteln, 4 Wochen gestanden hat, werde dieselbe filtrirt.

Die Rademacher'sche *Tinctura cupri acetici* ist eine blaugefärbte Flüssigkeit, welche, einschliesslich von etwas schwefelsaurem Kupfer, der Theorie nach etwa 7,2 Proc. essigsaures Kupfer: $(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O$, enthalten müsste, in Wirklichkeit davon aber weniger enthält, da bei der Bereitung und Aufbewahrung meist eine Abscheidung von unlöslichem, basisch essigsaurem Salze erfolgt, und so der Kupfergehalt zu einem sehr schwankenden wird.

In einfacherer Weise dürfte die *Tinctura cupri acetici* zu bereiten sein durch Auflösen einer genau normirten Menge neutralen essigsauren Kupfers in einem Gemische von wenig 30procentiger Essigsäure mit Wasser und Alkohol von 90 bis 91 Proc. Nach Schacht geschieht die Bereitung der *Tinctura cupri acetici* durch Auflösen von 1 Thle. krystallisirten neutralen essigsauren Kupfers in einem Gemische aus 1 Thle. 30procentiger Essigsäure und 55 Thln. Wasser, und Mischen dieser Lösung mit 23 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc.

Basisch essigsaures Kupfer.

Das essigsaure Kupfer liefert, ähnlich wie das essigsaure Blei, mehrere basische Salze, welche zum Theil in dem sogenannten Grünspan enthalten sind, zum Theil daraus erzeugt werden können. Solche basisch essigsaure Kupfersalze entstehen beim Auflösen von Kupferoxyd oder Kupferhydroxyd oder kohlensaurem Kupfer in einer zur Neutralisation ungenügenden Essigsäuremenge. Sie werden ferner gebildet bei Berührung von Kupfer mit Essigsäure unter Zutritt der Luft, sowie beim Auflösen von Kupferhydroxyd in der wässerigen Lösung des neutralen essigsauren Salzes.

Von den basisch essigsauren Kupfersalzen sind näher bekannt:

$2[(C^2H^3O^2)^2Cu] + CuO + 6H^2O$: Halb-basisch essigs. Kupfer,
$(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O$: Einfach-basisch essigs. Kupfer,
$(C^2H^3O^2)^2Cu + 2CuO + 2H^2O$: Zweifach-basisch essigs. Kupfer.

Von diesen drei basischen Salzen ist das halb-basisch essigsaure Kupfer wahrscheinlich nur eine Molecularverbindung gleicher Molecüle neutralen essigsauren Kupfers und einfach-basisch essigsauren Kupfers: $[(C^2H^3O^2)^2Cu] + [(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O]$. Die Constitution der anderen beiden Salze dürfte die folgende sein:

$Cu{<}^{O.C^2H^3O}_{OH} + 2\frac{1}{2}H^2O$

Einfach-basisch essigs. Kupfer

$$\begin{array}{l} Cu{\diagup}O.C^2H^3O \\ \quad >O \\ Cu{\diagup} \\ \quad >O \\ Cu{\diagdown}OC^2H^3O + 2H^2O \end{array}$$

Zweifach-basisch essigs. Kupfer

Das einfach-basisch essigsaure Kupfer oder halb-essigsaure Kupfer: $[C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O]$, bildet den hauptsächlichsten Bestandtheil des blauen Grünspans, wogegen der grüne Grünspan aus einem Gemenge von zweifach-basisch essigsaurem Kupfer (drittel-essigsaurem Kupfer): $[(C^2H^3O^2)^2Cu + 2CuO + 2H^2O]$ mit halb-basisch essigsaurem Kupfer: $[2(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O]$, besteht.

Grünspan.

Syn.: *Aerugo, viride aeris, cuprum subaceticum, cuprum aceticum basicum,* Spangrün, basisches Kupferacetat.

Geschichtliches. Der Grünspan wurde bereits im Alterthum durch Zusammenbringen von Kupfer mit Weintrestern bereitet und theils zu arzneilichen Zwecken, theils als Farbe verwendet. Die Fabrikation des Grünspans in Montpellier datirt erst aus dem Anfange des 15. Jahrhunderts; seit dieser Zeit sind die Bezeichnungen „Grünspan und Spangrün", abgeleitet vielleicht von Spanischgrün, im Gebrauche.

Der Grünspan kommt im Handel in zwei, durch Farbe und Zusammensetzung verschiedenen Sorten vor, nämlich als blauer und als grüner Grünspan.

a. Blauer Grünspan.

Darstellung. Der blaue oder französische Grünspan wird hauptsächlich in der Umgegend von Montpellier bereitet, indem man Wein-

trester zunächst einige Tage sich selbst überlässt, um den darin enthaltenen Zucker durch die vorhandenen Fermente in Alkohol und diesen in Essigsäure überzuführen, und diese Trester alsdann mit Kupferblechen, welche mit Grünspanlösung bestrichen und wieder getrocknet sind, in innige Berührung bringt. Hat sich auf den Kupferblechen eine hinreichend starke Grünspanschicht gebildet, so kratzt man dieselbe ab, knetet den Grünspan mit wenig Wasser, formt die Masse in Würfel oder Kugeln und lässt letztere an der Luft trocknen. Die von Grünspan befreiten Kupferbleche dienen dann von Neuem zu dem gleichen Zwecke.

Eigenschaften. Der blaue Grünspan enthält, wie bereits oben erwähnt, als Hauptbestandtheil einfach-basisch essigsaures Kupfer: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O]$, neben kleinen Mengen anderer basischer Kupferacetate. Das einfach-basisch essigsaure Kupfer bildet blaue Krystallschuppen oder Nadeln, welche zum Theil sich durch einen gewissen Glanz auszeichnen. Bei längerem Liegen an der Luft, schneller beim Erhitzen auf 60° C., verwittern die blauen Krystalle und nehmen in Folge dessen eine grüne Farbe an.

Rührt man den fein zertheilten blauen Grünspan mit wenig kaltem oder mässig erwärmtem Wasser an, so schwillt er zunächst durch Aufnahme von Wasser beträchtlich auf und zerfällt alsdann allmälig in ein blaues, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver von zweifach-basisch essigsaurem Kupfer, während halb-basisch essigsaures Kupfer mit blaugrüner Farbe in Lösung geht:

$$3[(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O] = [(C^2H^3O^2)^2Cu + 2CuO + 2H^2O]$$

Einfach-basisch essigsaures Kupfer — Zweifach-basisch essigsaures Kupfer

$$+ [2(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O] + 10H^2O$$

Halb-basisch essigsaures Kupfer — Wasser

Das zweifach-basisch essigsaure Kupfer entsteht auch, wie bereits oben erwähnt, bei längerem Kochen der wässerigen Lösung des neutralen essigsauren Kupfers, sowie beim Digeriren der Lösung des letzteren mit Kupferhydroxyd. Dasselbe wird ferner gebildet, wenn man die heisse wässerige Lösung des neutralen essigsauren Kupfers mit soviel Ammoniakflüssigkeit vermischt, bis der entstehende Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. Beim Erkalten der Mischung scheidet sich dann die Verbindung als voluminöser, blauer Niederschlag aus.

Kocht man das zweifach-basisch essigsaure Kupfer mit Wasser, so giebt es allmälig den gesammten Gehalt an Essigsäure ab und verwandelt sich in braunschwarzes Kupferoxyd: $3CuO + H^2O$. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man den fein zertheilten Grünspan direct mit Wasser längere Zeit kocht.

Verdunstet man die blaugrüne Lösung, welche man bei der Behandlung des blauen Grünspans mit kaltem oder mässig erwärmtem Wasser erhält, bei möglichst niedriger Temperatur, so bleibt das gelöste halb-

basisch essigsaure Kupfer als blaugrüne, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehenden Schuppen zurück. Beim Kochen dieser Lösung wird jedoch auch letzteres Salz in Essigsäure und braunschwarzes Kupferoxyd: $3\,CuO + H^2O$, zerlegt.

b. Grüner Grünspan.

Darstellung. Der grüne oder schwedische Grünspan wird in Schweden dargestellt, indem man Kupferplatten mit Zeuglappen schichtet, die mit Essig getränkt sind. Ein Präparat von gleicher Farbe und Zusammensetzung wird auch in Grenoble durch Besprengen von Kupferplatten mit erwärmtem Essig gewonnen.

Eigenschaften. Der grüne Grünspan besteht aus einem Gemenge von zweifach-basisch essigsaurem Kupfer: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + 2\,CuO + 2\,H^2O]$, mit halb-basisch essigsaurem Kupfer: $[2\,(C^2H^3O)^2Cu + CuO + 6\,H^2O]$. Durch Ausziehen mit kaltem Wasser kann der grüne Grünspan in diese beiden Gemengtheile zerlegt werden, indem hierbei das zweifach-basisch essigsaure Kupfer als ein blaues Pulver ungelöst bleibt, während das halb-basisch essigsaure Kupfer mit blaugrüner Farbe in Lösung geht und durch vorsichtiges Verdunsten hieraus gewonnen werden kann (vergl. oben).

Durch längeres Kochen mit Wasser erleidet auch der grüne Grünspan eine vollständige Zersetzung in Essigsäure und braunschwarzes Kupferoxyd: $3\,CuO + H^2O$.

Durch Erhitzen in einem trocknen Reagensglase erleidet der blaue und der grüne Grünspan eine ähnliche Zersetzung, wie das neutrale essigsaure Kupfer (s. dort).

In Wasser lösen sich beide Grünspansorten nur theilweise auf, indem nur das bereits vorhandene (grüner Grünspan) oder in Folge der Einwirkung des Wassers erst gebildete (blaue Grünspan) halb-basisch essigsaure Kupfer mit blaugrüner Farbe in Lösung geht. Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure und verschiedene andere Säuren lösen den Grünspan, namentlich in der Wärme, leicht auf. Auch in überschüssigem Ammoniak und in kohlensaurer Ammoniumlösung löst sich derselbe, bis auf die mechanischen Verunreinigungen, auf.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Grünspans ergiebt sich zunächst durch die gleichmässig grüne oder blaugrüne Farbe, sowie ferner durch die möglichst vollständige Löslichkeit, einestheils in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, anderentheils in überschüssigem Ammoniak und kohlensaurem Ammonium. Der hierbei verbleibende Rückstand betrage nicht mehr als 5 Proc.

Anwendung. Der blaue und der grüne Grünspan dient als Malerfarbe, in der Färberei und Druckerei von Zeugen, sowie zur Her-

stellung von neutralem essigsaurem Kupfer, von Schweinfurter Grün und von anderen Kupferfarben.

Doppelsalze des essigsauren Kupfers.

Das essigsaure Kupfer vereinigt sich mit dem essigsauren Kalium, essigsauren Ammonium und essigsauren Calcium beim Vermischen der betreffenden Salzlösungen und Eindampfen des Gemenges zu gut krystallisirenden Doppelverbindungen. Das essigsaure Kupfer-Calcium: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + (C^2H^3O^2)^2Ca + 8H^2O]$, bildet z. B. schön blaue, durchsichtige, quadratische Krystalle.

Zu diesen Doppelsalzen gehört auch das durch seine schön grüne Farbe, aber auch gleichzeitig durch seine Giftigkeit ausgezeichnete Schweinfurter Grün.

Schweinfurter Grün.

Syn.: Neuwiedergrün, Wienergrün, Kaisergrün, Papageigrün, Giftgrün etc.

Die Zusammensetzung und Darstellung des Schweinfurter Grüns war ursprünglich Fabrikgeheimniss, bis Liebig und später Braconnot die Bereitung desselben veröffentlichten. Das Schweinfurter Grün ist zu betrachten als eine Doppelverbindung von essigsaurem und metarsenigsaurem Kupfer, dessen Zusammensetzung meist der Formel: $(C^2H^3O^2)^2Cu + 3Cu(AsO^2)^2$ oder $\left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ (AsO^2)^3 \end{matrix}\right\} Cu^2$ entspricht.

Darstellung. Das Schweinfurter Grün wird technisch gewonnen durch Kochen von feingemahlenem Grünspan mit Arsenigsäureanhydrid und Essig, oder durch Kochen der wässerigen Lösung von neutralem essigsaurem Kupfer mit Arsenigsäureanhydrid. Häufig geschieht die Bereitung des Schweinfurter Grüns auch in der Weise, dass man zunächst arsenigsaures Kupfer durch Wechselwirkung von schwefelsaurem Kupfer und arsenigsaurem Natrium bereitet und dieses alsdann mit Essig kocht.

Das Schweinfurter Grün ist ein krystallinisches, smaragdgrünes, licht- und luftbeständiges, in Wasser unlösliches, stark giftiges Pulver, welches bei längerem Kochen mit Wasser, unter Verlust von Essigsäure, sich braun färbt.

Ueber den Nachweis des Schweinfurter Grüns in Farben etc. s. I. anorg. Thl. S. 292.

Essigsaures Quecksilberoxydul: $(C^2H^3O^2)^2Hg^2$ oder $(CH^3—CO.O)^2Hg^2$.

(C: 9,27; H: 1,16; O: 12,35; Hg: 77,22.)

Syn.: *Hydrargyrum aceticum oxydulatum*, *hydrargyrum aceticum*, Quecksilberoxydulacetat, Mercuroacetat.

Geschichtliches. Das essigsaure Quecksilberoxydul wurde zuerst von Proust (1804) im reinen Zustande dargestellt und von dem entsprechenden Quecksilberoxydsalze unterschieden.

Darstellung. 20 Thle. *Liquor hydrargyri nitrici oxydulati* (s. I. anorg. Thl. S. 791) werden unter Umrühren, bei Abschluss des Lichtes, in eine kalte, filtrirte Lösung von 1,5 Thln. chlorfreien krystallisirten essigsauren Natriums in 5 Thln. Wasser gegossen:

$$[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O] + 2[C^2H^3NaO^2 + 3H^2O]$$

Salpeters. Quecksilberoxydul (560) + Essigsaures Natrium (272)

$$= (C^2H^3O^2)^2Hg^2 + 2NaNO^3 + 8H^2O$$

Essigs. Quecksilberoxydul (518) + Salpeters. Natrium + Wasser

Nachdem die Mischung 12 bis 24 Stunden an einem dunklen, kühlen Orte gestanden, sammele man den Niederschlag auf einem Filter und wasche ihn, nach dem vollständigen Abtropfen, mit kleinen Quantitäten kalten Wassers, schliesslich mit Alkohol aus, bis einige Tropfen des Filtrates bei der Verdunstung auf dem Platinbleche keinen feuerbeständigen Rückstand mehr hinterlassen. Schliesslich werde der Niederschlag ohne Anwendung von Wärme im Dunkeln getrocknet.

Die Ausbeute an trocknem Salze wird aus 20 Thln. *Liquor hydrargyri nitrici oxydul.* = 2 Thln. $Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O$, etwa 1,7 Thle. (theoretisch 1,85 Thle.) betragen.

Eigenschaften. Das essigsaure Quecksilberoxydul bildet weisse, glänzende, sich fettig anfühlende, geruchlose, schwach metallisch schmeckende Blättchen, welche, namentlich im feuchten Zustande, sich am Lichte und beim Erwärmen grau färben. In kaltem Wasser löst sich das Salz nur im Verhältnisse von 1 : 300; in Alkohol und in Aether ist dasselbe unlöslich. Beim Kochen mit Wasser geht das essigsaure Quecksilberoxydul, unter Abscheidung von Quecksilber, in essigsaures Quecksilberoxyd über.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des essigsauren Quecksilberoxyduls giebt sich zu erkennen durch die weisse Farbe, die vollständige Flüchtigkeit und die Abwesenheit von mehr als Spuren Quecksilberoxydsalzes.

Zum Nachweise von Quecksilberoxydsalz verreibe man 1 Thl. des zu prüfenden Präparates mit 1 Thl. Chlornatrium und 10 Thln. Wasser, filtrire nach dem Absetzen und prüfe das Filtrat mit starkem Schwefelwasserstoffwasser. Es trete hierbei keine, oder doch nur eine geringe dunkle Färbung ein.

$(C^2H^3O^2)^2Hg^2$	+	$2\,NaCl$	=	Hg^2Cl^2	+	$2\,C^2H^3NaO^2$
Essigs. Quecksilberoxydul		Chlornatrium		Quecksilberchlorür		Essigs. Natrium
$(C^2H^3O^2)^2Hg$	+	$2\,NaCl$	=	$HgCl^2$	+	$2\,C^2H^3NaO^2$
Essigs. Quecksilberoxyd		Chlornatrium		Quecksilberchlorid		Essigs. Natrium

Das essigsaure Quecksilberoxydul werde in geschwärzten, gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Dasselbe findet nur eine beschränkte Anwendung als äusserliches Arzneimittel.

Essigsaures Quecksilberoxyd: $(C^2H^3O^2)^2Hg$ oder $(CH^3—CO.O)^2Hg$ (Quecksilberoxydacetat, Mercuriacetat), wird erhalten durch Lösen von 1 Thl. Quecksilberoxyd in 2 Thln. 30procentiger Essigsäure:

HgO	+	$2\,C^2H^4O^2$	=	$(C^2H^3O^2)^2Hg$	+	H^2O
Quecksilberoxyd		Essigsäure		Essigs. Quecksilberoxyd		Wasser
(216)		(120 = 400 v. 30 Proc.)		(318)		

Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten in glänzenden, tafelförmigen, metallisch schmeckenden Krystallen aus, welche sich in 4 Thln. Wasser von 10° lösen. Auch in Alkohol und in Aether ist das Salz löslich. Bei längerem Stehen an der Luft überziehen sich die Krystalle des essigsauren Quecksilberoxyds mit einer gelben Schicht eines basischen Salzes.

Mit frisch gefälltem Schwefelquecksilber vereinigt sich das essigsaure Quecksilberoxyd in der Wärme zu einem Doppelsalze: $(C^2H^3O^2)^2Hg + HgS$, welches aus der Lösung durch Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen gefällt wird.

Essigsaures Silber: $C^2H^3AgO^2$ oder $CH^3—CO.OAg$ (Silberacetat), entsteht als ein weisser krystallinischer Niederschlag, beim Vermischen einer Lösung von 17 Thln. salpetersauren Silbers in 50 Thln. Wasser mit einer Lösung von 14 Thln. chlorfreien, krystallisirten essigsauren Natriums in 50 Thln. Wasser. Nachdem man die Mischung, geschützt vor Licht, einige Zeit der Ruhe überlassen, filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kleinen Mengen Wassers aus und krystallisirt ihn schliesslich aus kochendem Wasser um.

Das essigsaure Silber bildet dünne, glänzende, metallisch schmeckende Nadeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich in 100 Thln. Wasser lösen. Beim Erhitzen verbleibt, unter Entwickelung von Essigsäure und von gasförmigen Producten, glänzend weisses metallisches Silber.

Halogensubstitutionsproducte der Essigsäure.

Bei geeigneter Einwirkung von Chlor auf Essigsäure werden in derselben allmälig ein, zwei und drei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt und hierdurch Mono-, Di- und Trichloressigsäure gebildet:

CH^3	CH^2Cl	$CHCl^2$	CCl^3
|	|	|	|
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Essigsäure	Monochloressigsäure	Dichloressigsäure	Trichloressigsäure

Diesen drei chlorirten Essigsäuren entsprechen drei bromirte Essigsäuren, eine Mono-, Di- und Tribromessigsäure, sowie zwei jodirte Essigsäuren, eine Mono- und Dijodessigsäure.

Monochloressigsäure: $C^2H^3ClO^2$ oder $CH^2Cl—CO.OH$.

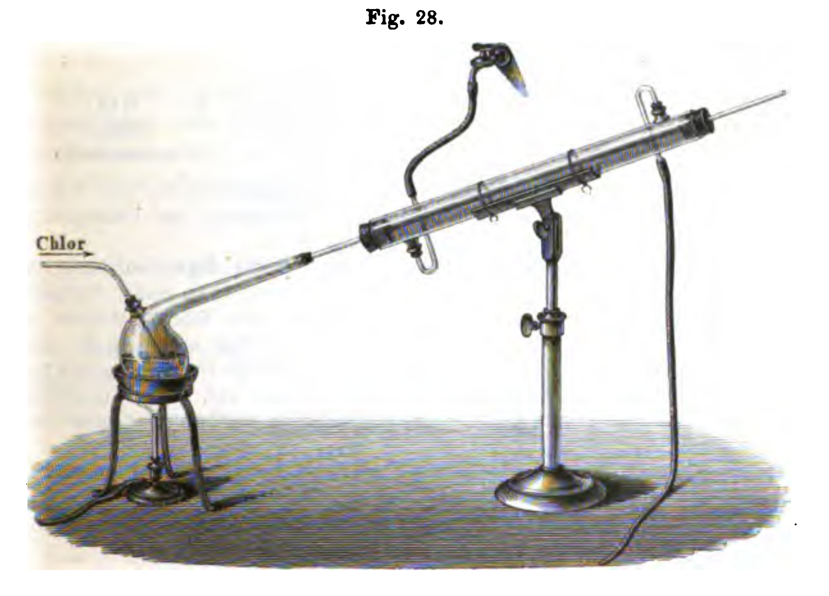
(C: 25,40; H: 3,17; Cl: 37,57; O: 33,86.)

Syn.: *Acidum monochloraceticum*, *acidum chloraceticum*.

Geschichtliches. Die Monochloressigsäure ist von Leblanc (1841) entdeckt, jedoch erst von R. Hoffmann (1857) rein dargestellt und näher untersucht worden.

Darstellung. a. Auf die Oberfläche von reiner Essigsäure, welche in einer tubulirten, mit aufrecht gerichtetem Kühler versehenen Retorte im Sandbade bis nahe zum Sieden erhitzt wird (Fig. 28), leitet man im directen

Fig. 28.



Sonnenlichte trocknes Chlor in der Weise ein, dass der obere Theil der Retorte immer gefärbt erscheint und noch etwas Chlor durch den Kühler entweicht. Nach beendeter Einwirkung (Gewichtszunahme um mehr als die Hälfte), wozu nach R. Hoffmann im directen Sonnenlichte bei Anwendung von 250 bis 500 g etwa 15 Stunden erforderlich sind, verjagt man das überschüssige Chlor durch Erwärmen und unterwirft alsdann die Masse der Destillation. Bis 130° C. geht hierbei nur Essigsäure, über 190° C. Dichloressigsäure etc. über. Aus dem zwischen 130 und 190° Uebergegangenen wird alsdann durch wiederholte Rectification das zwischen 180 und 188° Siedende isolirt, welches nach dem Erkalten entweder sofort oder nach einiger Zeit zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Nach dem Pressen zwischen Fliesspapier kann letztere alsdann einer

nochmaligen Rectification, bei der nur das zwischen 185 und 187° Uebergehende aufgefangen wird, unterworfen, oder die Masse aus heissem Steinkohlenbenzol umkrystallisirt werden.

Das unter 180° C. Uebergehende kann alsdann von Neuem der Einwirkung von Chlor unterworfen werden.

Die Einwirkung des Chlors auf Essigsäure wird, in Ermangelung von Sonnenlicht, wesentlich beschleunigt durch einen Zusatz von Jod. Zu diesem Zwecke leitet man auf die Oberfläche einer Mischung von $\frac{1}{2}$ Liter käuflichen Eisessigs (95 bis 96 Proc. $C^2H^4O^2$) und 40 bis 60 g Jod, welche sich in einer aufwärts gerichteten, langhalsigen Retorte befindet, bei gewöhnlicher Temperatur während einiger Tage einen mässigen Strom trocknen Chlorgases. Hierbei bildet sich zunächst Chlorjod, welches sich alsdann mit der Essigsäure zu Monochloressigsäure und Jodwasserstoff umsetzt. Letzterer wird durch Chlor in Chlorwasserstoff und Chlorjod wieder umgewandelt, welches alsdann von Neuem auf die Essigsäure einwirkt.

Nach beendeter Einwirkung erhitzt man das Product am Rückflusskühler (s. Fig. 15) zum Sieden und erhält es darin so lange, bis Dämpfe von freiem Jod auftreten. Man lässt alsdann erkalten, decantirt die Säure vom ausgeschiedenen Jod und reinigt dieselbe, wie oben erörtert.

Obschon bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure der Process im Wesentlichen sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} = \underset{\text{Monochloressigsäure}}{C^2H^3ClO^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl}$$

vollzieht, so werden hierbei doch stets kleinere Mengen von Di- und Trichloressigsäure gebildet, die nur durch wiederholte Rectification und Umkrystallisation des Reactionsproductes zu beseitigen sind.

b. Die Monochloressigsäure lässt sich auch leicht darstellen durch Einwirkung von trocknem Chlor auf ein Gemisch von 6 Thln. reiner Essigsäure und 7 Thln. Acetylchlorid, welches man in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte gelinde erwärmt. Hat die Masse etwas mehr als die Hälfte an Gewicht zugenommen, so unterwirft man dieselbe der Destillation und fängt hierbei das von 180 bis 188° C. Destillirende gesondert auf. Durch nochmalige Rectification, bezüglich durch Umkrystallisiren, kann letzteres dann leicht weiter gereinigt werden.

Bei letzterer Bereitungsweise wird zunächst durch Wechselwirkung von Essigsäure und Acetylchlorid Essigsäureanhydrid gebildet, welches dann durch die Einwirkung des Chlors in Monochloressigsäure und Acetylchlorid gespalten wird:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Acetylchlorid}}{C^2H^3OCl} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} = \underset{\text{Monochloressigsäure}}{C^2H^3ClO^2} + \underset{\text{Acetylchlorid}}{C^2H^3OCl}$$

Eigenschaften. Die Monochloressigsäure bildet beim Erstarren eine aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse, aus Benzol oder aus Eisessig umkrystallisirt, grosse, wasserhelle rhombische Tafeln. In der

Kälte ist die Monochloressigsäure fast geruchlos, in der Wärme dagegen entwickelt sie einen erstickenden, zu Thränen reizenden Geruch. Sie schmilzt bei 62° C., siedet ohne Zersetzung bei 185 bis 187° C. und besitzt bei 73° C. ein specif. Gewicht von 1,3947 (Wasser von 73° C. = 1).

In Wasser, Alkohol und Aether ist die Monochloressigsäure leicht löslich. An feuchter Luft zerfliesst dieselbe. Auf die Haut gebracht, wirkt sie stark ätzend und blasenziehend.

Durch weitere Einwirkung von Chlor, namentlich im Sonnenlichte oder bei Gegenwart von Jod, wird die Monochloressigsäure in Di- und Trichloressigsäure (s. unten) verwandelt. Phosphorpentachlorid dagegen erzeugt daraus Chloracetylchlorid: $CH^2Cl—COCl$, eine farblose, stechend riechende, bei 105° C. siedende Flüssigkeit, vom specif. Gewichte 1,495 bei 0°.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird die Monochloressigsäure vollständig in Glycolsäure: $CH^2\langle {}^{OH}_{CO.OH}$, übergeführt. Schneller wird diese Zersetzung noch bewirkt durch Kochen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge. Kocht man die wässerige Lösung der Monochloressigsäure mit den Hydroxyden zweiwerthiger Metalle, z. B. des Calciums, Baryums, Bleies etc., so wird neben Glycolsäure die zweibasische Diglycolsäure:

$$\begin{array}{l} CH^2—CO.OH \\ | \\ O \\ | \\ CH^2—CO.OH \end{array}$$

, gebildet, welche in farblosen, leichtlöslichen, bei 148° C. schmelzenden, rhombischen Prismen krystallisirt.

Kaliumsulfhydrat führt die Monochloressigsäure in Thioglycolsäure: $CH^2\langle {}^{SH}_{CO.OH}$, eine farblose, schwachriechende, ölige Masse, über. Kaliummethylat und Kaliumäthylat verwandeln die Monochloressigsäure in Methylglycolsäure: $CH^2\langle {}^{O.CH^3}_{CO.OH}$, bezügl. Aethylglycolsäure: $CH^2\langle {}^{O.C^2H^5}_{CO.OH}$, welche beide dicke, stark saure, unter theilweiser Zersetzung flüchtige Flüssigkeiten bilden.

Wässeriges oder alkoholisches Ammoniak verwandelt beim Kochen die Monochloressigsäure in Amidoessigsäure: $CH^2\langle {}^{NH^2}_{CO.OH}$ (Glycocoll, s. dort). Neben dieser Verbindung entstehen hierbei jedoch gleichzeitig

Diglycolamidsäure: $NH(CH^2—CO.OH)_2$ [CH²—CO.OH / NH / CH²—CO.OH], und Triglycolamidsäure: $N(CH^2—CO.OH)_3$ [N⟨CH²—CO.OH, CH²—CO.OH, CH²—CO.OH], welche beide prismatische, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether nahezu unlösliche Krystalle bilden.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Monochloressigsäure resultirt Cyanessigsäure: $CH^2\langle^{CN}_{CO.OH}$, welche sich in gelblichen, leicht löslichen, nicht unzersetzt flüchtigen, bei 55° C. schmelzenden Krystallen abscheidet. Schwefelcyankalium erzeugt die ölige, leicht polymerisirende Schwefelcyanessigsäure: $CH^2\langle^{SCN}_{CO.OH}$ (Rhodanessigsäure).

Durch Behandlung mit Natriumamalgam wird die Monochloressigsäure wieder in Essigsäure zurückverwandelt.

Anwendung. Die Monochloressigsäure findet als Aetzmittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die Reinheit der Monochloressigsäure ergiebt sich durch das Aeussere, die vollständige Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt, den Siedepunkt und das Nichtgetrübtwerden der verdünnten wässerigen Lösung durch Salpetersäure enthaltende salpetersaure Silberlösung.

Die Monochloressigsäure werde in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Die Salze der Monochloressigsäure werden in ähnlicher Weise wie die der Essigsäure dargestellt, jedoch ist bei ihrer Bereitung ein Ueberschuss an Base und eine Erhöhung der Temperatur möglichst zu vermeiden, da sonst leicht eine Umwandlung in Glycolsäure stattfindet. Die Salze der Monochloressigsäure sind meist leicht in Wasser löslich und krystallisirbar. Werden dieselben im trocknen Zustande erhitzt, so entsteht neben Chlormetall Glycolsäureanhydrid: $\left.\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}\right\}O$ (Glycolid).

Das monochloressigsaure Kalium: $CH^2Cl—CO.OK + 1\frac{1}{2}H^2O$, bildet luftbeständige, farblose Blättchen; die entsprechenden Natrium- und Ammoniumsalze sind ihrer grossen Löslichkeit und Zersetzbarkeit wegen kaum krystallisirbar. Das monochloressigsaure Baryum: $(CH^2Cl—CO.O)^2Ba + 2H^2O$, krystallisirt in rhombischen Prismen; das monochloressigsaure Silber: $CH^2Cl—CO.OAg$, in schwer löslichen Schuppen.

Dichloressigsäure: $CHCl^2—CO.OH$, entsteht durch weitere Chlorirung der Monochloressigsäure, sowie bei der Einwirkung von Cyankalium oder von Ferrocyankalium auf Chloralhydrat (s. S. 218). Die Dichloressigsäure ist ein farbloses, stark ätzendes, bei 0° noch flüssiges Liquidum, vom specif. Ge-

wichte 1,52 bei 15° C. Durch starkes Abkühlen kann sie zum Erstarren gebracht werden. Sie siedet bei 189 bis 191° C. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder durch Kochen mit verdünnter Kalilauge geht die Dichloressigsäure in Glyoxylsäure: $\begin{matrix} COH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, über.

Trichloressigsäure: CCl^3—CO.OH, ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure. Am bequemsten wird sie erhalten durch Oxydation ihres Aldehyds, des Chlorals, oder des Chloralhydrats (1 Thl.) mit rauchender Salpetersäure (3 Thln.). Nachdem die Einwirkung in der Kälte beendet ist, erwärmt man das Gemisch und unterwirft es schliesslich der Destillation, wobei das über 190° C. Uebergehende gesondert aufgefangen wird.

Die Trichloressigsäure bildet farblose, zerfliessliche, stark ätzende, rhomboëdrische Krystalle von schwach stechendem Geruche, welche bei 52,3° schmelzen und zwischen 195 und 200° sieden. In Wasser ist die Trichloressigsäure leicht löslich, ebenso auch, unter theilweiser Umwandlung in Trichloressigsäure-Aethyläther, in Alkohol.

Durch Behandlung mit Kalium- oder Natriumamalgam geht die Trichloressigsäure in wässeriger Lösung in Essigsäure über. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in kohlensaures Kalium und Chloroform, wovon letzteres dann leicht eine weitere Zerlegung erleidet (s. S. 105). Ammoniakflüssigkeit wirkt in ähnlicher Weise.

Die Bromsubstitutionsproducte der Essigsäure entstehen in ähnlicher Weise, wie die entsprechenden Chlorverbindungen.

Monobromessigsäure: CH^2Br—CO.OH, entsteht durch Erhitzen gleicher Molecüle Brom und Essigsäure in zugeschmolzenen, starkwandigen Glasröhren während einiger Stunden auf 120 bis 130° C. Nach Entfernung des gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoffs durch einen trocknen Luftstrom wird die Masse destillirt und das zwischen 200 und 210° C. Uebergehende gesondert.

Die Monobromessigsäure bildet farblose, stark ätzende, zerfliessliche Rhomboëder, welche unter 100° C. schmelzen. Sie siedet, unter theilweiser Zersetzung, bei 208° C.

Dibromessigsäure: $CHBr^2$—CO.OH, entsteht in kleiner Menge neben Monobromessigsäure bei der Einwirkung von Brom auf Essigsäure. Sie wird ferner gebildet bei der Einwirkung von Cyankalium auf Bromal oder Bromalhydrat. Farblose, krystallinische, zwischen 45 und 50° C. schmelzende, bei 232 bis 234° C. siedende Masse.

Tribromessigsäure: CBr^3—CO.OH, entsteht bei der Oxydation des Bromals mit rauchender Salpetersäure. Krystallinische, bei 130° C. schmelzende und bei 250° C. siedende Masse.

Von den Jodsubstitutionsproducten der Essigsäure ist nur eine Mono- und eine Dijodessigsäure, nicht aber eine Trijodessigsäure bekannt. Dieselben entstehen nicht bei directer Einwirkung von Jod auf Essigsäure, sondern werden durch Zerlegung ihrer Aethyläther erhalten, welche durch Erhitzen von fein gepulvertem Jodkalium auf Mono-, bezüglich Dichloressigsäure-Aethyläther gebildet werden.

Monojodessigsäure: CH^2J—CO.OH, bildet farblose, luftbeständige, bei 82° C. schmelzende rhombische Tafeln; Dijodessigsäure: CHJ^2—CO.OH, grosse, undurchsichtige, gelbe, nicht ätzende Rhomboëder.

Ammoniakderivate der Essigsäure.

Ein Atom Wasserstoff der Essigsäure kann auf dem Wege der Substitution auch leicht durch den elektropositiven Ammoniakrest: NH^2, „die Amidogruppe", ersetzt werden. Die hierdurch entstehende Verbindung, die Amidoessigsäure: $CH^2 \begin{cases} NH^2 \\ CO.OH \end{cases}$, besitzt ein hervorragendes physiologisches Interesse, da sie mit zahlreichen Ausscheidungsproducten des Thierkörpers in naher Beziehung steht.

Amidoessigsäure: $CH^2 \begin{cases} NH^2 \\ CO.OH \end{cases}$ (Glycocoll, Glycin, Leimsüss), entsteht durch Zersetzung verschiedener thierischer Substanzen mittelst Mineralsäuren oder Aetzalkalien, z. B. des Knochenleimes (daher der Name Leimsüss oder Glycocoll), der im Harne der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure und der in der Galle befindlichen Glycocholsäure. Künstlich wird die Amidoessigsäure erhalten durch Erwärmen von Monochloressigsäure mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak:

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2NH^3 = \begin{matrix} CH^2.NH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + NH^4Cl$$

Monochloressigsäure — Ammoniak — Amidoessigsäure — Chlorammonium

Die Amidoessigsäure bildet farblose, luftbeständige, süss schmeckende, monokline Krystalle, welche sich in 4,3 Thln. Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether lösen. Sie schmilzt unter Bräunung bei 170° C.; bei höherer Temperatur findet Verkohlung statt.

Gegen Säuren ist die Amidoessigsäure ziemlich beständig, auch von concentrirter Kalilauge wird sie nur wenig angegriffen. Schmelzendes Aetzkali bildet daraus Ammoniak, kohlensaures und oxalsaures Kalium. Baryumhydroxyd zerlegt die Amidoessigsäure in Methylamin und Kohlensäure. Oxydirende Agentien liefern Blausäure, Wasser und Kohlensäureanhydrid; salpetrige Säure Glycolsäure, Stickstoff und Wasser.

Die Amidoessigsäure fungirt sowohl als Säure, als auch als Base, indem sie vermöge der Carboxylgruppe: CO.OH, die Fähigkeit besitzt, sich mit Basen zu Salzen zu verbinden, vermöge der Amidogruppe: NH^2, sich aber auch mit Säuren zu Salzen vereinigen kann. Auch mit löslichen Chlormetallen und Nitraten vereinigt sich die Amidoessigsäure zu Doppelsalzen.

Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung der Amidoessigsäure eine tief rothe Färbung hervor; frisch gefälltes Kupferoxyd löst sich in derselben mit tief blauer Farbe zu amidoessigsaurem Kupfer: $(C^2H^4NO^2)^2Cu + H^2O$, auf, welches durch Alkohol vollständig gefällt wird.

Von der Amidoessigsäure leiten sich ab durch Ersatz von einem oder von beiden Wasserstoffatomen der Amidogruppe durch Methyl: CH^3, die Methylamidoessigsäure: $CH^2 \begin{cases} NH(CH^3) \\ CO.OH \end{cases}$ (Sarkosin), und die Dimethylamidoessigsäure: $CH^2 \begin{cases} N(CH^3)^2 \\ CO.OH \end{cases}$.

Methylamidoessigsäure: $CH^2\begin{cases}NH.(CH^3)\\CO.OH\end{cases}$ (Sarkosin, Methylglycocoll), tritt als Spaltungsproduct des Kreatins und Coffeins beim Kochen mit Barytwasser auf. Künstlich wird es erzeugt durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure.

Die Methylamidoessigsäure krystallisirt in süss schmeckenden, in Wasser leicht, mit neutraler Reaction, löslichen rhombischen Säulen. In Alkohol ist sie schwer-, in Aether unlöslich. Die Methylamidoessigsäure gleicht in ihrem Verhalten dem Glycocoll.

Dimethylamidoessigsäure: $CH^2\begin{cases}N(CH^3)^2\\CO.OH\end{cases}$, ist nur in Verbindung mit Säuren bekannt.

An die methylirten Amidoessigsäuren schliesst sich an das Trimethylglycocoll oder Betain: $\begin{matrix}CH^2.N(CH^3)^3\\|\quad\quad|\\CO—O\end{matrix}$, welches sich in der Runkelrübe (*Beta vulgaris*) und in der Melasse findet. Dasselbe wird gebildet bei der Oxydation des Cholins (s. dort), sowie beim Kochen von Monochloressigsäure mit Trimethylamin.

Das Betain bildet, aus starkem Alkohol krystallisirt, glänzende, zerfliessliche Krystalle, welche 1 Molecül Krystallwasser enthalten. Dasselbe trägt den Charakter einer Base, deren salzsaures Salz farblose, luftbeständige Krystalle bildet.

Propionsäure: $C^3H^6O^2$ oder $CH^3—CH^2—CO.OH$.

Syn.: Aethylcarbonsäure, Propionsäurehydrat, Metacetonsäure.

Die von Gottlieb[1]) (1844) entdeckte Propionsäure kommt in der Natur nur spärlich, neben Essigsäure und anderen Säuren, vor, so z. B. in den Früchten von *Gingko biloba,* in dem Fliegenschwamme, in den Blüthen von *Achillea millefolium* und in dem Guano.

Die Propionsäure findet sich ferner im rohen Holzessig, in manchen Mineralwässern (Brückenau, Weilbach), in den Producten der Spaltpilzgährung des milchsauren Calciums, sowie in den Producten anderer Gährungs- und Fäulnissprocesse.

Propionsäure wird gebildet bei der Einwirkung concentrirter Kalilauge auf Zucker; beim Erhitzen von Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure (s. dort); beim Zusammenbringen von Natriumäthyl: C^2H^5Na, und Kohlensäureanhydrid (vgl. S. 234); beim Einleiten von Kohlenoxyd in eine erwärmte, concentrirte, alkoholische Lösung von Natriumäthylat: $C^2H^5.ONa$, sowie bei zahlreichen Oxydations- und Zersetzungsprocessen kohlenstoffreicher organischer Verbindungen.

Zur Darstellung der Propionsäure dient entweder der normale, in dem Fuselöl vorkommende Propylalkohol: $C^3H^7.OH$, welcher bei der Oxydation zunächst Propionsäurealdehyd: C^3H^6O, und weiter Propionsäure: $C^3H^6O^2$, liefert (vgl. S. 126); oder man kocht Propionitril (Cyanäthyl) am Rückflusskühler

---

[1]) Gottlieb bezeichnete die Propionsäure als Metacetonsäure, da er dieselbe bei der Oxydation des Metacetons (s. unter Zucker) erhielt.

so lange mit verdünnter alkoholischer Kalilauge, bis die Entwickelung von Ammoniak nahezu aufgehört hat, verdunstet dann die Flüssigkeit und destillirt den Rückstand mit Schwefelsäure:

C^2H^5 | CN	+	KOH	+	H^2O	=	C^2H^5 | $CO.OK$	+	NH^3
Propionitril		Kaliumhydroxyd		Wasser		Propionsaures Kalium		Ammoniak

Eigenschaften. Die Propionsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche der Essigsäure im Geruche und Geschmacke ausserordentlich ähnlich ist. Sie siedet bei 140,7^0 und hat bei 19^0 ein specif. Gewicht von 0,996. Bei —21^0 erstarrt die Propionsäure noch nicht. Mit Wasser mischt sie sich in jedem Verhältnisse, wird aber durch Sättigung der wässerigen Lösung mit Chlorcalcium wieder abgeschieden. In dem chemischen Verhalten und in ihren Salzen zeigt die Propionsäure die grösste Analogie mit der Essigsäure. Die Salze der Propionsäure sind sämmtlich in Wasser löslich, zum Theil noch leichter, als die entsprechenden essigsauren Salze. Mit Eisenchlorid und mit Arsenigsäureanhydrid liefern sie die gleichen Reactionen, wie jene (s. S. 248 u. 249).

Wird in der Propionsäure ein Atom Wasserstoff durch ein Halogenatom ersetzt, so sind der Theorie nach zwei isomere Substitutionsproducte möglich:

CH^3 | CHh | $CO.OH$	CH^2h | CH^2 | $CO.OH$
α	β

welche man als α- und β-Verbindungen bezeichnet, je nachdem das Halogenatom: h = Cl, Br, J, der Carboxylgruppe: CO.OH, benachbart ist, oder nicht. Beide Arten von Substitutionsproducten sind bekannt. Bei directer Einwirkung von Chlor und Brom auf Propionsäure treten die Halogenatome nur in die α-Stellung, wogegen die β-Substitutionsproducte lediglich auf indirectem Wege darstellbar sind.

α-Chlorpropionsäure: CH^3—CHCl—CO.OH, ist eine dicke, bei 186^0 C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,28. Sie entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Propionsäure und von Wasser auf Monochlormilchsäurechlorid (s. dort).

α-Brompropionsäure: CH^3—CHBr—CO.OH, ist ein bei —17^0 erstarrendes, bei 205^0 C. siedendes Oel. Sie entsteht beim Erhitzen von Brom und Propionsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 130^0 C., und bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Milchsäure (s. dort).

α-Jodpropionsäure: CH^3—CHJ—CO.OH, entsteht bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Milchsäure (s. dort). Dickes, in Wasser kaum lösliches Oel.

Ammoniak verwandelt in der Wärme die α-Halogenpropionsäuren in die dem Glycocoll entsprechende α-Amidopropionsäure: CH^3—CH.(NH^2)—CO.OH (α-Alanin), welche sich wie jenes mit Basen und Säuren zu Salzen vereinigt. Das α-Alanin bildet farblose, süssschmeckende Nadeln, die sich in 4,6 Thln. Wasser, schwer aber in Alkohol lösen.

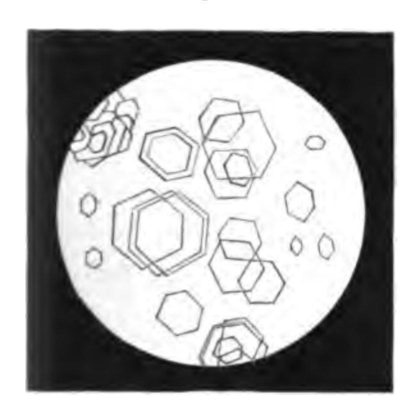
Zu der α-Amidopropionsäure (α-Alanin) stehen in naher Beziehung das Serin und das Cystin, indem ersteres als Oxyalanin oder Oxyamidopropionsäure, letzteres als Thioalanin oder Thioamidopropionsäure zu betrachten ist.

CH^3	$CH^2.OH$	$CH^2.SH$
$CH.NH^2$	$CH.NH^2$	$CH.NH^2$
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
α-Alanin	Serin	Cystin

Das Serin entsteht neben anderen Producten (Leucin, Tyrosin etc.) bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das sogenannte Sericin, den Seidenleim, welcher der Rohseide durch Kochen mit Wasser entzogen wird. Das Serin bildet farblose, rhombische Krystalle, die sich in 24 Thln. Wasser, nicht in Alkohol und in Aether lösen. Dasselbe fungirt sowohl als Säure, als auch als Base. Salpetrige Säure führt das Serin in Dioxypropionsäure oder Glycerinsäure (vgl. S. 188): $CH^2.OH—CH.OH—CO.OH$, über.

Das Cystin findet sich zuweilen in der Leber, in den Nieren, in den Harnsedimenten, sowie in den Nieren- und Blasensteinen. Dasselbe bildet mikroskopisch kleine, durchsichtige, sechsseitige Blättchen (Fig. 29), welche in Wasser kaum, in Alkohol gar nicht löslich sind. Mineralsäuren, Aetzalkalien und Ammoniakflüssigkeit lösen dasselbe leicht auf.

Fig. 29.



Das Cystin unterscheidet sich von der Harnsäure, welche unter dem Mikroskope bisweilen ähnliche Formen zeigt, durch das Fehlen der Murexidreaction (s. dort), sowie durch die Zersetzung, welche es durch kochende Kalilauge, unter Bildung von Schwefelkalium, erleidet. Letzteres lässt sich leicht durch Zusatz von essigsaurem Blei (Schwarzfärbung), sowie durch Nitroprussidnatrium (Violettfärbung) nachweisen.

β-Chlorpropionsäure: $CH^2Cl—CH^2—CO.OH$, und β-Brompropionsäure: $CH^2Br—CH^2—CO.OH$, werden erhalten durch Erhitzen der β-Jodpropionsäure mit Chlor-, bezüglich Bromwasser, oder durch Einwirkung von rauchender Chlor-, bezüglich Bromwasserstoffsäure auf Acrylsäure: $C^3H^4O^2$. — Farblose Krystalle, welche bei 40,5° C., bezüglich bei 61,5° C. schmelzen.

β-Jodpropionsäure: $CH^2J—CH^2—CO.OH$, wird erhalten durch Behandlung von wässeriger Glycerinsäure mit Zweifach-Jodphosphor, oder von Acrylsäure mit Jodwasserstoffsäure.

Glänzende, bei 32° C. schmelzende Blättchen, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

Ammoniak führt die β-Halogenpropionsäuren in β-Amidopropionsäure: $CH^2.NH^2—CH^2—CO.OH$ (β-Alanin), über, eine in Prismen krystallisirende, zerfliessliche, bei 180° schmelzende Verbindung. Nebenbei entsteht β-Dilactamidsäure:

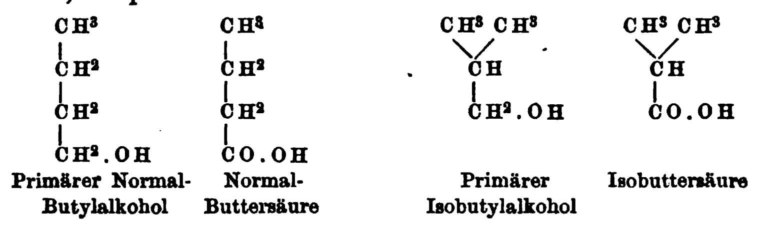
$$NH\begin{cases}CH^2—CH^2—CO.OH\\CH^2—CH^2—CO.OH\end{cases}$$

, als eine strahlig krystallisirende, leicht

lösliche Masse. Die isomere α-Dilactamidsäure: $CH^3—CH—CO.OH$ | NH | $CH^3—CH—CO.OH$, entsteht nicht durch die analoge Reaction aus α-Halogenpropionsäure.

Buttersäuren: $C^4H^8O^2$ oder $C^3H^7—CO.OH$.

Von den Säuren der Zusammensetzung $C^4H^8O^2$ sind zwei Isomere bekannt, welche den beiden primären Butylalkoholen: $C^4H^{10}O$ (vergl. S. 174) entsprechen:



Normal-Buttersäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CO.OH$.

(C: 54,55; H: 9,09; O: 36,36.)

Syn.: *Acidum butyricum*, Propylcarbonsäure, gewöhnliche Buttersäure, Gährungsbuttersäure, Buttersäurehydrat.

Geschichtliches. Die Normal-Buttersäure ist zuerst von Chevreul (1814) als ein Bestandtheil der Kuhbutter aufgefunden und isolirt worden.

Vorkommen. Die Normal-Buttersäure findet sich zum Theil frei, zum Theil in Form von Salzen, in manchen thierischen und pflanzlichen Secreten, wie z. B. im Schweiss, in den Excrementen, in der Muskelflüssigkeit, in der Milz, im Drüsensafte vieler Laufkäfer (besonders der Carabusarten), in den alten Früchten von *Sapindus saponaria*, *Tamarindus indica* und *Gingko biloba*, im Taback, in den Blüthen von *Anthemis nobilis*, *Arnica montana*, *Tanacetum vulgare* etc. Es ist jedoch noch zweifelhaft, ob diese Vorkommnisse der Buttersäure sämmtlich solche der Normal-Buttersäure sind, oder ob sie zum Theil als solche der Isobuttersäure zu bezeichnen sind. Als Glycerinäther (Butyrin) findet sich die Normal-Buttersäure in der Butter, als Hexyläther in dem ätherischen Oele von *Heracleum giganteum* (s. S. 178), als Octyläther in dem ätherischen Oele von *Pastinaca sativa* (s. S. 179).

Normal-Buttersäure findet sich ferner unter den Producten der Fäulniss und der Oxydation der Eiweisskörper, des Leimes etc. Sie

kommt weiter vor im rohen Holzessig, sowie unter den Producten der sogenannten Buttersäuregährung des Zuckers.

Die Normal-Buttersäure entsteht bei der Oxydation des Normal-Butylalkohols und beim Kochen von Butyronitril (Cyanpropyl): $C^3H^7—CN$, mit Kalilauge.

Darstellung. Zur Darstellung grösserer Mengen von Normal-Buttersäure bedient man sich ausschliesslich der Buttersäuregährung des Zuckers (vergl. S. 172). Zu diesem Zwecke löst man 3 kg Rohrzucker in 13 l heissen Wassers unter Zusatz von 15 g Weinsäure. Nach mehrtägigem Stehen fügt man zu dieser Lösung 100 g alten, in Fäulniss übergegangenen Käse, welcher in 4 kg abgerahmter, saurer Milch vertheilt ist, sowie $1\frac{1}{2}$ kg Schlemmkreide, und überlässt alsdann das Gemisch, unter öfterem Umrühren, sich selbst bei einer Temperatur von 30 bis 35° C.

Durch die Einwirkung der Weinsäure wird zunächst der Rohrzucker in ein Gemisch von Trauben- und Fruchtzucker, in Invertzucker, verwandelt, welcher unter dem Einflusse des in dem faulenden Käse enthaltenen Fermentes in Milchsäure zerfällt, die ihrerseits von dem gleichzeitig vorhandenen kohlensauren Calcium zu milchsaurem Calcium gebunden wird:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Invertzucker}}{2\,C^6H^{12}O^6}$$

$$\underset{\text{Invertzucker}}{2\,C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Milchsäure}}{4\,C^3H^6O^3}$$

$$\underset{\text{Milchsäure}}{4\,C^3H^6O^3} + \underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{2\,CaCO^3} = \underset{\text{Milchsaures Calcium}}{2\,[(C^3H^5O^3)^2Ca]} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2\,CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

Nach 8 bis 14 Tagen gesteht daher die anfangs dünnflüssige Masse zu einem steifen Breie von milchsaurem Calcium. Lässt man dann letzteres mit dem Fermente bei etwa 35° noch längere Zeit in Berührung, so verflüssigt sich die Masse allmälig wieder, unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff, indem das zunächst entstandene milchsaure Calcium in buttersaures Calcium verwandelt wird:

$$\underset{\text{Milchsaures Calcium}}{2\,[(C^3H^5O^3)^2Ca]} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$= \underset{\text{Buttersaures Calcium}}{(C^4H^7O^2)^2Ca} + \underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{CaCO^3} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{3\,CO^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{8\,H}$$

Hat die Gasentwickelung aufgehört, so führt man das gebildete buttersaure Calcium durch Zusatz von kohlensaurem Natrium (auf 3 kg angewendeten Zuckers etwa 4 kg krystallisirte Soda) in buttersaures Natrium über. Die hierbei resultirende Lösung letzteren Salzes wird alsdann auf ein sehr kleines Volum eingedampft und nach dem Erkalten vorsichtig mit einem geringen Ueberschusse eines Gemisches gleicher Theile Wasser und concentrirter Schwefelsäure versetzt, wodurch sich die rohe Buttersäure grösstentheils als ölige Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Nach dem vollständigen Erkalten wird hierauf die rohe Säure abgehoben, mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und durch fractionirte Destillation gereinigt. Aus der von der rohen Buttersäure getrennten wässerigen Flüssigkeit kann durch Destillation eine wässerige Lösung von Buttersäure erhalten werden, aus welcher, nach Neutra-

lisation mit Soda und Eindampfen, durch Schwefelsäure eine neue Menge Buttersäure ausgeschieden wird.

Neben Buttersäure entstehen bei obiger Darstellungsweise auch gleichzeitig Essigsäure, Capronsäure und noch kohlenstoffreichere Homologe, von denen die Buttersäure nur durch wiederholte Rectification vollständig zu trennen ist.

Im reinen Zustande wird die Normal-Buttersäure erhalten, wenn man den zwischen 155 und 165° C. übergehenden Theil in Wasser löst, das etwa ungelöste Oel abfiltrirt und das Filtrat mit Kalkmilch sättigt. Dampft man alsdann die geklärte Lösung des buttersauren Calciums ein, so scheidet sich letzteres bei genügender Concentration krystallinisch als Schaum an der Oberfläche ab und kann dann nach dem Abschöpfen und Auswaschen mit wenig heissem Wasser weiter zur Darstellung der Normal-Buttersäure, wie oben erörtert, dienen.

Eigenschaften. Die Normal-Buttersäure ist eine farblose, unangenehm ranzig riechende, ätzende Flüssigkeit, welche bei starker Abkühlung zu einer perlmutterglänzenden Masse erstarrt. Sie siedet bei 163° C. und besitzt bei 14° ein specif. Gewicht von 0,958. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sich die Buttersäure, sie wird jedoch aus der wässerigen Lösung durch Sättigung letzterer mit leicht löslichen Salzen ölförmig abgeschieden. Die so abgeschiedene Säure enthält Wasser, sie entspricht in ihrer Zusammensetzung annähernd dem Hydrate: $C^4H^8O^2 + H^2O$ oder $C^3H^7—C(OH)^3$, dem Butyryltrihydrat.

Von Oxydationsmitteln wird die Normal-Buttersäure nur schwierig angegriffen und dabei in einfachere Verbindungen, wie Propionsäure, Essigsäure, Kohlensäureanhydrid, Bernsteinsäure, Oxalsäure, verwandelt.

Chlor und Brom wirken substituirend auf die Normal-Buttersäure ein unter Bildung von Mono-, Di- und Trihalogenbuttersäuren.

Die normalbuttersauren Salze — Normal-Butyrate — sind, mit Ausnahme der Silber- und Quecksilberoxydulverbindung, in Wasser leicht löslich. Meist lösen sie sich auch in Alkohol. Von Wasser werden sie nur langsam benetzt und zeigen daher häufig eine rotirende Bewegung, wenn sie auf Wasser geworfen werden. Besonders charakteristisch für die Normal-Buttersäure ist das Calcium- und das Silbersalz.

Normal-buttersaures Calcium: $(C^4H^7O^2)^2Ca + H^2O$ oder $(C^3H^7—CO.O)^2Ca + H^2O$ (Normal-Calciumbutyrat), bildet feine durchsichtige Nadeln, die sich bei 14° in $3\frac{1}{2}$ Thln. Wasser lösen. Erhitzt man eine derartige, kalt gesättigte Lösung, so scheidet bei 70° sich daraus fast alles buttersaure Calcium krystallinisch ab, um beim Erkalten sich wieder zu lösen.

Normal-buttersaures Silber: $C^4H^7AgO^2$ oder $C^3H^7—CO.OAg$ (Silberbutyrat), entsteht als ein weisser, krystallinischer Niederschlag beim Vermischen nicht zu verdünnter Lösungen anderer Butyrate mit Silbernitrat. Bei 14° C. löst es sich in etwas mehr als 400 Thln. Wasser.

Die Normal-Buttersäure findet besonders in Gestalt ihres Aethyläthers, als Ananasessenz (s. dort), Verwendung.

Isobuttersäure: $\frac{CH^3}{CH^3}>CH—CO.OH.$

(C: 54,55; H: 9,09; O: 36,36.)

Syn.: Isopropylcarbonsäure, Dimethylessigsäure.

Die Isobuttersäure findet sich in den Früchten von *Siliqua dulcis* (Johannisbrod), in den Blüthen von *Arnica montana*, sowie als Glycerid im Crotonöl. Das Johannisbrod enthält auch Normal-Buttersäure.

Die Isobuttersäure wird erhalten durch Kochen von Isobutyronitril: $\frac{CH^3}{CH^3}>CH.CN$ (Cyanisopropyl) mit Kalilauge und durch Oxydation des in dem Fuselöle enthaltenen Isobutylalkohols. Die Isobuttersäure ist eine farblose, weniger unangenehm, als die Normal-Buttersäure, riechende Flüssigkeit, welche bei 154° C. siedet und bei 20° ein specif. Gewicht von 0,9503 besitzt. Sie löst sich erst in 5 Thln. Wasser von 20° C. und wird durch Salze leicht wieder aus dieser Lösung abgeschieden. Bei der Oxydation mit Chromsäure zerfällt die Isobuttersäure leicht in Essigsäure, Kohlensäureanhydrid und Aceton.

Das isobuttersaure Calcium: $(C^4H^7O^2)^2Ca + 5H^2O$ (Calciumisobutyrat), krystallisirt in Prismen, die in heissem Wasser leichter löslich sind, als in kaltem. Das isobuttersaure Silber: $C^4H^7AgO^2$ (Silberisobutyrat), löst sich bei 16° C. schon in 100 Thln. Wasser.

Valeriansäuren: $C^5H^{10}O^2$ oder $C^4H^9—CO.OH.$

(C: 58,83; H: 9,80; O: 31,37.)

(Butylcarbonsäuren, Pentylsäuren.)

Die der Theorie nach möglichen und auch wirklich bekannten vier Säuren der Formel $C^5H^{10}O^2$ entsprechen den vier theoretisch möglichen, primären Amylalkoholen: $C^5H^{12}O$ (vergl. S. 175 u. 176):

$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$	$(CH^3)(CH^3)>CH—CH^2—CO.OH$	$(CH^3—CH^2)(CH^3)>CH—CO.OH$	$CH^3—C(CH^3)(CH^3)—CO.OH$
Normale Valeriansäure	Isovaleriansäure	Methyl-Aethyl-Essigsäure	Trimethylessigsäure

Normale Valeriansäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$ (Normal-Pentylsäure, Normal-Butylcarbonsäure, Normal-Propylessigsäure), entsteht bei der Zersetzung des Normal-Butylcyanids: $C^4H^9—CN$, durch Kalilauge.

Die Normal-Valeriansäure ist eine farblose, nach Buttersäure riechende Flüssigkeit, welche bei — 16° noch nicht erstarrt. Sie siedet bei 184 bis 185° C.

und besitzt ein specif. Gewicht von 0,9577 bei 0°. Sie löst sich erst in der 27fachen Menge Wassers.

Isovaleriansäure: $\frac{CH^3}{CH^3}$>CH—CH^2—CO.OH.

(Isopentylsäure, Isobutylcarbonsäure, Isopropylessigsäure.)

Die Isovaleriansäure kommt in Begleitung von optisch activer Methyl-Aethyl-Essigsäure in der Natur ziemlich verbreitet vor (s. unten). Sie wird dargestellt durch Oxydation des Isoamylalkohols und durch Einwirkung von Kalilauge auf Cyanisobutyl: $\frac{CH^3}{CH^3}$>CH—CN.

Die Isovaleriansäure ist eine farblose, unangenehm riechende, ätzende Flüssigkeit, welche sich etwa in 30 Thln. Wasser löst. Sie siedet bei 175° C. und besitzt bei 17,5° C. ein specif. Gewicht von 0,9309. Mit Wasser geschüttelt bildet die Isovaleriansäure ein Hydrat:

$\frac{CH^3}{CH^3}$>CH—CH^2—CO.OH + H^2O oder $\frac{CH^3}{CH^3}$>CH—CH^2—$C(OH)^3$,

das Isovaleryltrihydrat.

Die isovaleriansauren Salze — Isovalerate — sind frisch dargestellt und im trocknen Zustande fast geruchlos; beim Aufbewahren, besonders bei Luftzutritt, nehmen sie jedoch nach kurzer Zeit den Geruch der Valeriansäure an, indem sie sich theilweise in basisches Salz verwandeln. Sie fühlen sich zum Theil fettig an und reagiren in wässeriger Lösung meist schwach sauer.

Die Salze der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser sehr leicht löslich, in geringerer Menge dagegen lösen sich die Metallsalze. Letztere zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie im Allgemeinen in der Kälte löslicher sind als in der Wärme. Kalt gesättigte wässerige Lösungen scheiden daher beim Erwärmen beträchtliche Mengen des gelösten Salzes aus, um beim Erkalten, wenn das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt ist, dasselbe grösstentheils wieder zu lösen. Hat man jedoch die Lösungen der Metallsalze längere Zeit bis auf etwa 100° erwärmt, so bleibt beim Abkühlen eine reichliche Menge von basischem Salze ungelöst.

Das Kalium- und Natriumsalz der Isovaleriansäure zeichnet sich nicht durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Die bei mässiger Wärme eingedampften Lösungen erstarren allmälig im Vacuum zu einer steifen Gallerte, welche sich schliesslich in eine weisse hygroskopische Masse verwandelt.

Das Ammoniumsalz der Isovaleriansäure erleidet schon bei der Verdunstung eine Zersetzung, so dass schliesslich nur eine saure, syrupartige Flüssigkeit zurückbleibt, die über Schwefelsäure allmälig erstarrt.

Isovaleriansaures Calcium: $(C^5H^9O^2)^2Ca + 3H^2O$ (Calciumisovalerat), bildet ziemlich luftbeständige, nadelförmige Krystalle.

Isovaleriansaures Baryum: $(C^5H^9O^2)^2Ba$ (Baryumisovalerat), krystallisirt in leicht löslichen Blättchen.

Isovaleriansaures Zink: $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$ (Zinkisovalerat), bildet grosse, glänzende, sich fettig anfühlende, weisse Blätter. Beim Kochen der wässerigen Lösung scheidet sich ein unlösliches basisches Salz ab.

Isovaleriansaures Mangan: $(C^5H^9O^2)^2Mn + 2H^2O$ (Manganisovalerat), krystallisirt in dünnen, leicht löslichen, röthlichen Blättchen.

Isovaleriansaures Kupfer: $(C^5H^9O^2)^2Cu$ (Kupferisovalerat), bildet ein grünes, krystallinisches Pulver, welches sich bei freiwilligem Verdunsten einer wässerigen Lösung in dunkelgrüne, würfelartige, schwer lösliche Krystalle verwandeln lässt.

Isovaleriansaures Silber: $C^5H^9AgO^2$ (Silberisovalerat), bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Amidoisovaleriansäure: $C^4H^8(NH^2)—CO.OH$ (Butalanin), findet sich in der Milz und in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen. Künstlich entsteht es durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromisovaleriansäure. Farblose, etwas sublimirbare, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Blättchen.

Methyl-Aethyl-Essigsäure: $\begin{matrix}CH^3—CH^2\\CH^3\end{matrix}>CH—CO.OH$, entsteht bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Additionsproduct der Angelicasäure und der Methylcrotonsäure mit Jodwasserstoff, die Hydrojodangelicasäure und die Hydrojodmethylcrotonsäure (s. dort).

Die Methyl-Aethyl-Essigsäure bildet eine farblose, schwach nach Baldrian riechende Flüssigkeit, welche bei 173 bis 175° C. siedet und bei 17° C. ein specif. Gewicht von 0,9405 besitzt.

Die Salze der Methyl-Aethyl-Essigsäure zeigen, soweit sie untersucht sind, eine gewisse Aehnlichkeit mit denen der Isovaleriansäure.

Das **Calciumsalz**: $(C^5H^9O^2)^2Ca + 5H^2O$, bildet farblose, leicht lösliche, leicht verwitternde Nadeln. Das **Baryumsalz**: $(C^5H^9O^2)^2Ba$, ist bis jetzt nicht im krystallisirten Zustande erhalten worden. Das **Zinksalz**: $(C^5H^9O^2)^2Zn$ + aq., bildet leicht verwitternde, seideglänzende Nadeln. Das **Mangansalz** ist nicht krystallisirbar. Das **Kupfersalz**: $(C^5H^9O^2)^2Cu$, ist ein blaugrünes, krystallinisches Pulver. Das **Silbersalz**: $C^5H^9AgO^2$, bildet federförmige, ziemlich lichtbeständige Krystalle.

Eine optisch active, rechtsdrehende Modification der Methyl-Aethyl-Essigsäure findet sich in wechselnden Mengen in der natürlich vorkommenden Valeriansäure (s. unten). Diese Modification ist bis jetzt nocht nicht im reinen Zustande dargestellt.

Trimethylessigsäure: $(CH^3)^3 \vdots C—CO.OH$ (Pivalinsäure), wird erhalten durch Kochen des Cyantrimethylmethyls: $(CH^3)^3 \vdots C.CN$ (Trimethylcarbincyanürs), mit Kalilauge oder Salzsäure.

Die Trimethylessigsäure krystallisirt in farblosen Blättchen, welche bei 35,5° C. schmelzen. Sie siedet bei 163,8° C. 1 Thl. derselben löst sich bei 20°C. in 40 Thln. Wasser.

Officinelle Valeriansäure.

Syn.: *Acidum valerianicum officinale*, Baldriansäure, gewöhnliche Valeriansäure, Delphinsäure.

Die Valeriansäure, welche als *Acidum valerianicum* arzneiliche Anwendung findet und zu diesem Zwecke zum Theil aus der Baldrianwurzel, zum Theil aus Gährungsamylalkohol bereitet wird, ist kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge aus (optisch inactiver) Isovaleriansäure: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH-CH^2-CO.OH$, mit kleineren oder grösseren Quantitäten der optisch activen, rechtsdrehenden Modification der Methyl-Aethyl-Essigsäure: $\begin{matrix}CH^3-CH^2\\CH^3\end{matrix}>CH-CO.OH$ (s. auch S. 178). Aus einem gleichen oder sehr ähnlichen Gemenge scheinen alle natürlich vorkommenden Valeriansäuren zu bestehen.

Geschichtliches. Die Baldriansäure[1] ist im Jahre 1817 durch Chevreul im Thrane der Delphine und Robben entdeckt und zunächst als Delphinsäure oder Phocaensäure bezeichnet worden. Pentz (1829) und später Grote (1831) fanden dieselbe in der Baldrianwurzel. Die Eigenschaften der aus Baldrianwurzel dargestellten Säure wurden zuerst von Trommsdorff (1832 und 1833) festgestellt.

Die Darstellung der Baldriansäure aus Amylalkohol lehrten gleichzeitig Dumas, Stas und Cahours (1843).

Vorkommen. Die Baldriansäure findet sich im Thier- und Pflanzenreiche, theils frei, theils in Salzen, theils in Gestalt zusammengesetzter, leicht zersetzbarer Aether, in ziemlich grosser Verbreitung. Sie kommt frei vor z. B. im Schweisse, zuweilen im Harn und in einigen anderen thierischen Secreten. Als Glycerid ist sie vorhanden in dem Thrane der Delphine und anderer Seethiere, sowie im Crotonöl.

In vielen Pflanzen finden sich zusammengesetzte Aether der Baldriansäure, welche bei der Destillation mit Wasserdämpfen leicht zerfallen, so dass in Folge dessen freie Baldriansäure mit überdestillirt. So liefern Baldriansäure z. B. die Wurzeln des Baldrians, der Angelica und der *Athamanta oreoselinum*, die Beeren und die Rinde von *Viburnum opulus*, die Blüthen von *Anthemis nobilis*, der Hopfen, die Früchte von *Gingko biloba*, das *Asa-foetida*-Harz, der Splint von *Sambucus nigra* und verschiedene andere Pflanzen.

Baldriansäure entsteht ferner bei der Oxydation vieler Fette, des Leimes und der Eiweisskörper, sowie beim Schmelzen derselben mit Kaliumhydroxyd. Auch unter den Producten der Fäulniss des Leimes

---

[1] Zum Unterschiede von den einheitlichen Valeriansäuren soll die officinelle Säure in Nachstehendem als „Baldriansäure“ bezeichnet werden.

und der Albuminate, sowie unter denen der trocknen Destillation des Holzes tritt stets Baldriansäure neben anderen Fettsäuren auf.

Darstellung.

α. Aus Baldrianwurzel. *Acidum valerianicum e radice paratum.* In einer geräumigen kupfernen Destillirblase übergiesse man 1 Thl. zerkleinerter Baldrianwurzel mit 5 Thln. Wasser, welches mit etwas Phosphorsäure angesäuert ist, und destillire über freiem Feuer 2 Thle. ab. Den Destillationsrückstand übergiesse man alsdann nochmals mit 3 Thln. Wasser und destillire abermals 2 Thle. ab. Um die Destillate von dem mit übergehenden ätherischen Oele zu befreien, sammle man dieselben in einer Florentiner Flasche (s. unter ätherische Oele). Die auf diese Weise gewonnenen Destillate neutralisire man mit Soda, verdampfe die Lösung zur Trockne, bringe das zurückbleibende trockne baldriansaure Natrium in eine mit Kühlvorrichtung versehene, tubulirte Retorte und übergiesse dasselbe mit soviel concentrirter Schwefelsäure, welche zuvor mit einem gleichen Gewichte Wassers gemischt ist, dass auf 6 Thle. des trocknen Salzes 5 Thle. concentrirter Schwefelsäure zur Anwendung gelangen. Nachdem die Mischung einige Zeit gestanden, destillire man dieselbe im Sandbade. Die Destillation ist zu unterbrechen, wenn keine öligen Tropfen mehr übergehen. Sobald sich das Destillat in zwei klare Schichten getheilt hat, sondere man die obere, aus Baldriansäurehydrat: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, bestehende, von der unteren wässerigen Lösung.

Soll aus dem so gewonnenen Baldriansäurehydrate reine Baldriansäure gewonnen werden, so entwässere man dasselbe mittelst geschmolzenen Chlorcalciums und unterwerfe alsdann die Säure einer nochmaligen Destillation, bei welcher die zwischen 174 und 176° übergehenden Antheile als reine Säure gesondert werden.

Das aus der Baldrianwurzel gewonnene Baldriansäurehydrat enthält als wesentlichsten Bestandtheil Isovaleriansäure neben wechselnden Mengen von rechtsdrehender Methyl-Aethyl-Essigsäure, von Ameisensäure. Essigsäure und Capronsäure. Die reine, von der kleinen Beimengung letzterer drei Säuren befreite *Acidum valerianicum e radice paratum* zeigt keine Verschiedenheiten von der aus Gährungsamylalkokol bereiteten Verbindung (s. unten).

β. Aus Gährungsamylalkohol. *Acidum valerianicum ex alcoholo paratum.* In einer mit Rückflusskühler versehenen, aufwärts gerichteten Retorte (vergl. Fig. 28) übergiesse man 5 Thle. zerriebenen dichromsauren Kaliums mit 4 Thln. Wasser und trage hierin allmälig ein Gemisch aus 1 Thle. Gährungsamylalkohol (Siedepunkt 129 bis 131° C,) und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure ein. Ist die erste heftige Einwirkung vorüber, so erhitze man den Retorteninhalt so lange zum Sieden, bis sich aus dem Kühlrohre kein erstickender Geruch von Isoamylaldehyd: $C^5H^{10}O$, mehr bemerkbar macht. Die Retorte mit Kühlvorrichtung wird dann abwärts gerichtet und hierauf die gebildete Valeriansäure abdestillirt. Das so gewonnene Destillat neutralisire man mit Sodalösung, hebe den abgeschiedenen Isovaleriansäure-Isoamyläther: $C^4H^7—CO.OC^5H^{11}$, ab, verdampfe die klare Lösung zur Trockne und scheide aus dem zurückbleibenden baldriansauren Salze die Baldriansäure, wie oben erörtert, ab.

Eigenschaften. Die Baldriansäure bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Baldriangeruche und von ätzend saurem Geschmacke. Im vollständig entwässerten Zustande siedet sie bei 175° C. und besitzt bei 15° ein specif. Gewicht von 0,938. Nach der Pharm. germ. gelangt nicht die wasserfreie Säure: $C^5H^{10}O^2$, sondern nur deren Hydrat: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, zur Anwendung, welches früher auch wohl als Baldriansäuretrihydrat bezeichnet wurde, im Gegensatze zu der vollständig entwässerten Säure, die man als Baldriansäuremonohydrat auffasste. Das specif. Gewicht des Baldriansäurehydrats beträgt bei 15° C. 0,945.

Der überwiegende, unter Umständen sogar fast ausschliessliche Bestandtheil der aus Gährungsamylalkohol bereiteten, *in praxi* fast nur angewendeten Baldriansäure ist die optisch inactive Isovaleriansäure: $\frac{CH^3}{CH^3}>CH—CH^2—CO.OH$, der je nach der Natur des angewendeten Amylalkohols und je nach der Art der Oxydation kleinere oder grössere Mengen von optisch activer, rechtsdrehender Methyl-Aethyl-Essigsäure: $\frac{CH^3—CH^2}{CH^3}>CH—CO.OH$, beigemischt sind. Die Anwesenheit letzterer Säure macht sich durch eine stärkere oder schwächere Drehung des polarisirten Lichtstrahles nach rechts bemerkbar.

Im Allgemeinen enthält die aus Gährungsamylalkohol bereitete Baldriansäure geringere Mengen von der rechtsdrehenden Methyl-Aethyl-Essigsäure, als dies bei der aus Baldrianwurzel dargestellten Säure der Fall ist, da diese optisch active Säure bei der Oxydation leicht unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid zersetzt wird, wogegen die Isovaleriansäure hierbei viel beständiger ist. Sieht man ab von kleinen Mengen Ameisensäure, Essigsäure und Capronsäure, welche meist in der aus Baldrianwurzel bereiteten Baldriansäure enthalten sind, so ist die Qualität der Valeriansäuren, die in der aus Gährungsamylalkohol und aus Baldrianwurzel bereiteten Baldriansäure vorhanden sind, die gleiche, und sind die vermeintlichen Unterschiede, welche man früher zwischen denselben annahm, nur zurückzuführen auf das wechselnde Mengenverhältniss, in dem Isovaleriansäure und rechtsdrehende Methyl-Aethyl-Essigsäure darin mit einander gemischt vorkommen.

Die wasserfreie Baldriansäure: $C^5H^{10}O^2$, löst sich in 30 Thln. Wasser, das officinelle Hydrat: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, in 26,5 Thln. Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit, aus der durch Zusatz von leicht löslichen Salzen die Säure ölartig wieder abgeschieden werden kann. In Alkohol, Aether und in Ammoniak ist die Baldriansäure leicht löslich.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der officinellen Baldriansäure ergiebt sich zunächst durch die vollständige Farblosigkeit und Flüchtigkeit derselben, sowie durch das specif. Gewicht. Die Pharm. germ. verlangt bei 15° ein specif. Gewicht von 0,940 bis 0,950; das des reinen Hydrats: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, beträgt bei der gleichen Temperatur 0,945, das der entwässerten Säure: $C^5H^{10}O^2$, 0,938.

Löslichkeit. 1 g officineller Baldriansäure mit 25 g Wasser von 15° geschüttelt gebe eine milchig-trübe Lösung, welche jedoch auf weiteren Zusatz von 3 g Wasser sich vollkommen klärt. Ein Gehalt von Wasser, Alkohol, Essigsäure und Buttersäure würde die Löslichkeit erhöhen, ein Gehalt von Isoamylaldehyd, Isovaleriansäure-Isoamyläther, Capronsäure etc. die Löslichkeit vermindern.

In Alkohol und in Aether löse sich die Baldriansäure vollkommen klar auf: Salze —, ebenso zeige sie bei der Neutralisation mit Ammoniak keine oder *doch* nur eine sehr geringe Trübung: Isoamylaldehyd, Isovaleriansäure-Isoamyläther —.

Essigsäure, Buttersäure. 5 g Baldriansäure werden mit 20 g Wasser stark geschüttelt, die erzielte wässerige Lösung durch ein feuchtes Filter filtrirt, letztere mit Ammoniak neutralisirt und unter Umrühren mit soviel salpetersaurer Silberlösung versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer werde nach dem Absetzen auf einem Filter bei möglichstem Lichtabschluss gesammelt, mehrfach mit kleinen Quantitäten kalten Wassers nachgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst, über Schwefelsäure getrocknet, dann ein genau gewogener Theil desselben vorsichtig im Porcellantiegel geglüht und schliesslich der aus metallischem Silber bestehende Rückstand gewogen. Reines baldriansaures Silber hinterlässt beim Glühen 51,67 Proc. metallisches Silber, wogegen die Silbersalze der Buttersäure und Essigsäure, die beim Schütteln der Baldriansäure mit einer zur Lösung ungenügenden Wassermenge besonders gelöst werden, beträchtlich mehr Silber enthalten: buttersaures Silber 55,38 Proc. Ag, essigsaures Silber 64,67 Proc. Ag.

Die Anwesenheit der Essigsäure lässt sich auch auf folgende Weise nachweisen: man neutralisire die wässerige Lösung der Baldriansäure genau mit Ammoniak und versetze sie alsdann mit soviel verdünnter Eisenchloridlösung, als dadurch noch eine Fällung von baldriansaurem Eisen entsteht. Bei Abwesenheit von Essigsäure ist die über dem entstandenen Niederschlage stehende Flüssigkeit ungefärbt, anderenfalls zeigt sie eine Rothfärbung von gebildetem essigsauren Eisenoxyd. Ameisensäure giebt die gleiche Reaction.

Die wässerige Lösung der Baldriansäure erleide weder durch Chlorbaryumlösung: Schwefelsäure —, noch durch Silberlösung: Salzsäure — eine Trübung.

Der Gehalt der Baldriansäure an reiner Säure: $C^5H^{10}O^2$, lässt sich leicht durch Titration mit Normal-Barytwasser ermitteln (vergl. Essigsäure).

Die Baldriansäure findet als Hydrat: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, sowie in Gestalt einiger Salze arzneiliche Anwendung. Der Isoamyläther derselben ist unter dem Namen „Aepfelöl" im Gebrauche (s. dort).

Die baldriansauren Salze — Valerianate — gleichen im Allgemeinen in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften denen der Isovaleriansäure (s. oben). Die verhältnissmässig kleine Beimengung von optisch activer, rechtsdrehender Methyl-Aethyl-Essigsäure ist in dieser Beziehung meist nur von geringem Einflusse.

Das baldriansaure Ammonium: $C^5H^9(NH^4)O^2$ (*Ammonium valerianicum*), findet in Gestalt einer wässerigen Lösung — *Liquor ammonii valerianici* — zeitweilig arzneiliche Anwendung. Zur Darstellung dieser Lösung neutralisire man 15 Thle. officineller Baldriansäure: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, mit Ammoniakflüssigkeit und verdünne alsdann die Flüssigkeit auf 100 Thle.

Die auf vorstehende Weise bereitete Lösung enthält, entsprechend dem *Liquor ammonii acetici* 15 Proc. $C^5H^9(NH^4)O^2$.

Baldriansaures Wismuth.

Bismuthum valerianicum Pharm. germ., basisches Wismuthvalerianat.

Unter obiger Bezeichnung ist nach der Pharm. germ. ein basisch baldriansaures Wismuth officinell, dessen Zusammensetzung jedoch wohl kaum einer bestimmten Formel entspricht. Der Gehalt desselben an Wismuth und an Baldriansäure ist ein schwankender, je nach der Natur des angewendeten basisch-salpetersauren Wismuths und je nach der Temperatur, welche bei der Bereitung innegehalten wird. Wegen dieser Unsicherheit in der Zusammensetzung ist daher dies Präparat als ein für den arzneilichen Gebrauch wenig geeignetes zu bezeichnen.

Darstellung. 32 Thle. basisch-salpetersaures Wismuth reibe man in einem Porcellanmörser mit Wasser zu einem gleichmässigen Breie, füge demselben eine Lösung von 9 Thln. Baldriansäure in 30 Thln. Wasser und 12 Thln. reinen krystallisirten kohlensauren Natriums zu, und digerire alsdann das Gemisch eine Stunde lang bei gelinder Wärme. Nach dem Erkalten sammle man den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat keine Salpetersäurereaction mehr liefert und trockne denselben alsdann bei gewöhnlicher Temperatur.

Da zur Neutralisation von 9 Thln. der officinellen Baldriansäure: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, nur 10,7 Thle. krystallisirter Soda erforderlich sind:

$$\underset{\substack{\text{Baldriansäurehydrat}\\(240)}}{2[C^5H^{10}O^2 + H^2O]} + \underset{\substack{\text{Kohlens. Natrium}\\(286)}}{[Na^2CO^3 + 10H^2O]}$$

$$= \underset{\text{Baldrians. Natrium}}{2\,C^5H^9NaO^2} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser,}}{13\,H^2O}$$

so wird bei der Darstellung nach obigen Mengenverhältnissen nicht allein das gebildete baldriansaure Natrium, sondern auch das überschüssige kohlensaure Natrium zersetzend auf das basisch-salpetersaure Wismuth einwirken und hierdurch ein sehr basisches, d. h. an Wismuth reiches, an Baldriansäure armes Präparat erhalten werden.

Eigenschaften. Das baldriansaure Wismuth (Pharm. germ.) ist ein weisses, nach Baldriansäure riechendes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in Salzsäure oder Salpetersäure, unter Abscheidung von Baldriansäure, löst. Nach der Pharm. germ. soll das Präparat ungefähr 79 Proc. Wismuthoxyd: Bi^2O^3, enthalten, was bei den käuflichen Wismuthvalerianaten jedoch nur selten der Fall ist (etwa 75 Proc.).

Prüfung. Ausser durch vorstehende Eigenschaften ergiebt sich die gute Beschaffenheit des baldriansauren Wismuths durch folgende Kennzeichen:

Die salpetersaure Lösung des zu prüfenden Präparates werde weder durch einen Tropfen Silberlösung: Chlormetall —, noch durch einige Tropfen salpetersaurer Baryumlösung: schwefelsaures Salz — getrübt.

Beim Verdunsten des wässerigen, aus dem zu untersuchenden Präparate bereiteten Auszuges verbleibe kein feuerbeständiger Rückstand: Natriumsalz —.
Salpetersäure. Eine Probe des Präparates werde mit Wasser angeschüttelt, die Mischung mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure versetzt und alsdann mit Eisenvitriollösung geschichtet. Es trete hierbei keine oder doch nur eine sehr schwache bräunliche Zone auf.

Zur Bestimmung des Wismuthgehaltes durchfeuchte man eine genau abgewogene Menge des Präparates (etwa 1 g) in einem Porcellantiegel mit Salpetersäure, verdampfe dieselbe auf einer kleinen Flamme, glühe alsdann den Rückstand und wäge das schliesslich zurückbleibende Wismuthoxyd: Bi^2O^3, nach dem Erkalten.

Baldriansaures Blei: $(C^5H^9O^2)^2Pb$, wird erhalten, wenn man Baldriansäure bei mässiger Wärme mit Bleioxyd neutralisirt. Beim Abdampfen der Lösung im Vacuum scheidet es sich in glänzenden, leicht löslichen, schuppigen Krystallen aus, welche in der Wärme leicht zersetzt werden.

Baldriansaures Magnesium: $(C^5H^9O^2)^2Mg$ (*Magnesium valerianicum*), bildet leicht lösliche, süss schmeckende prismatische Krystalle, wenn eine mit kohlensaurem Magnesium neutralisirte Baldriansäurelösung langsam verdunstet wird.

Baldriansaures Zink: $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$.

(C: 39,61; H: 5,94; O: 21,12; Zn: 21,45; H^2O: 11,88.)

Syn.: *Zincum valerianicum*, Zinkvalerianat.

Geschichtliches. Das baldriansaure Zink wurde zuerst von Trommsdorff (1833) dargestellt und näher untersucht.

Darstellung. a. 8 Thle. reines, käufliches Zinkoxyd reibe man mit wenig Alkohol zu einem gleichmässigen Breie an, füge demselben 24 Thle. officineller Baldriansäure zu und lasse die Mischung, unter zeitweiligem Umrühren, bei mässiger Wärme einige Zeit lang stehen. Die auf diese Weise entstehende krystallinische, aus baldriansaurem Zink bestehende Masse werde durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol (2 Thle. Alkohol, 1 Thl. Wasser) bei einer 60 bis 70° C. nicht übersteigenden Temperatur gereinigt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier zu trocknen. Die Mutterlauge liefert bei vorsichtiger Verdunstung neue Krystallisationen.

ZnO	$+ 2(C^5H^{10}O^2 + H^2O)$	$= [(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O]$	$+ H^2O$
Zinkoxyd	Baldriansäurehydrat	Baldriansaures Zink	Wasser
(81)	(240)	(303)	

b. 12 Thle. officineller Baldriansäure werden mit Ammoniakflüssigkeit genau neutralisirt und alsdann unter Umrühren mit einer Lösung von 11 Thln. essigsauren Zinks in der dreifachen Menge Wassers versetzt:

$2C^5H^9(NH^4)O^2$	$+ [(C^2H^3O^2)^2Zn + 2H^2O]$
Baldrians. Ammonium	Essigs. Zink
$(= 240\ C^5H^{10}O^2 + H^2O)$	(219)
$= [(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O]$	$+ 2C^2H^3(NH^4)O^2$
Baldrians. Zink	Essigs. Ammonium
(303)	

Nach mehrstündigem Stehen sammle man den Krystallbrei auf einem Filter, wasche ihn nach dem Abtropfen mehrmals mit kleinen Mengen kalten Wassers aus, presse ihn und reinige ihn durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol (s. oben unter a).

An Stelle von 11 Thln. essigsauren Zinks können auch 14,3 Thle. schwefelsauren Zinks zur Umsetzung verwendet werden.

Eigenschaften. Das baldriansaure Zink bildet weisse, glänzende, sich fettig anfühlende, schwach nach Baldrian riechende Krystallschuppen von süsslichem, etwas zusammenziehendem Geschmacke. Von Wasser werden die Krystalle nur langsam benetzt. Sie lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa in 90 Thln. Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. Etwas leichter, als in Wasser, löst sich das baldriansaure Zink in Alkohol auf, wenig jedoch nur in Aether. Erwärmt man die kalt gesättigte wässerige Lösung auf 50 bis 60° C., so scheidet sich ein Theil des gelösten Salzes wieder aus, um sich jedoch beim Erkalten von Neuem zu lösen. Beim Kochen scheidet die wässerige Lösung ein unlösliches basisches Salz ab. Die Bildung des letzteren erfolgt auch bei längerer Aufbewahrung des Salzes an der Luft oder beim Erwärmen desselben. Zwischen 80 und 90° C. fängt das krystallisirte baldriansaure Zink an zusammenzusintern unter Abgabe seines Krystallwassers und Verlust von etwas Baldriansäure. Ueber Schwefelsäure verliert es bei gewöhnlicher Temperatur sein Krystallwasser vollständig.

Beim Eindampfen der wässerigen Lösung des baldriansauren Zinks bei einer Temperatur von etwa 70° C. scheiden sich allmälig an der Oberfläche der Flüssigkeit beträchtliche Mengen blättriger Krystalle eines basischen Salzes aus.

Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen das baldriansaure Zink unter Abscheidung von Baldriansäure.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des baldriansauren Zinks ergiebt sich, ausser durch das Aeussere, zunächst durch die richtige Zusammensetzung: $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$. Zur Ermittelung derselben trockne man eine genau gewogene Menge (etwa 1 g) über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte. Der Gewichtsverlust betrage annähernd 11,9 Proc. Das von Krystallwasser befreite Präparat werde alsdann mit Salpetersäure durchfeuchtet, letztere auf einer kleinen Flamme verdunstet, der Rückstand geglüht und schliesslich das zurückbleibende Zinkoxyd: ZnO, nach dem Erkalten gewogen. Letzteres betrage 30,3 Proc. für das entwässerte Salz: $(C^5H^9O^2)^2Zn$, 26,8 Proc. für das ursprüngliche, krystallwasserhaltige Salz: $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$.

Eine Beimengung von basischem Salz, sowie von buttersaurem Zink, [$(C^4H^7O^2)Zn$: 33,9 Proc. ZnO), oder von essigsaurem Zink, [$(C^2H^3O^2)^2Zn$: 44,3 Proc. ZnO], würde sich durch einen grösseren Gehalt an Zinkoxyd zu erkennen geben.

Die Gegenwart von essigsaurem Zink lässt sich auch in der Weise darthun, dass man eine Probe des zerriebenen Präparates mit der 2- bis 3fachen Menge Wassers schüttelt und das Filtrat alsdann mit soviel verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, als hierdurch noch eine Fällung bewirkt wird. Bei Abwesenheit von essigsaurem Salz ist die über dem Niederschlage befindliche

Flüssigkeit ungefärbt, wogegen sie anderenfalls eine mehr oder minder rothe Farbe besitzt.

In Ammoniak- und in kohlensaurer Ammoniaklösung sei das Präparat vollkommen löslich: fremde Metallsalze, Calciumsalz —. Die hierdurch erzielte Lösung werde durch phosphorsaures Natrium, auch nach längerer Zeit, nicht getrübt: Magnesiumsalz —.

Schwefelwasserstoff bewirke in der wässerigen oder ammoniakalischen Auflösung des zu prüfenden Salzes eine rein weisse Fällung von Schwefelzink. Das Filtrat davon hinterlasse beim Verdunsten keinen feuerbeständigen Rückstand: Natriumsalz etc. Die salzsaure Lösung des baldriansauren Zinks werde durch Chlorbaryum nicht getrübt: schwefelsaures Zink —.

Baldriansaures Eisenoxyd, *Ferrum oxydatum valerianicum.* Zur Darstellung dieser Verbindung neutralisire man Baldriansäure mit Ammoniakflüssigkeit, verdünne die so erzielte Lösung mit der 30fachen Menge Wasser und füge unter Umrühren so lange verdünnte Eisenchloridlösung (1 : 40) zu, als dadurch noch eine weitere Fällung bewirkt wird. Der entstandene braune Niederschlag ist nach dem Absetzen zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser zu waschen, zu pressen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Die von dem baldriansauren Eisen abfiltrirte Flüssigkeit enthält freie Valeriansäure und liefert daher nach der Neutralisation mit Ammoniak auf Zusatz von Eisenchloridlösung eine neue Menge dieser Verbindung.

Das auf diese Weise gewonnene baldriansaure Eisenoxyd ist ein basisches Salz mit einem Gehalte von etwa 27 Proc. Fe^2O^3. Es ist ein rothbraunes, amorphes, schwach nach Baldrian riechendes und schmeckendes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Durch kochendes Wasser wird es, unter Abgabe von Baldriansäure, zesetzt.

Baldriansaures Aluminium scheidet sich in weissen, unlöslichen Flocken aus, wenn man Lösungen äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Aluminium und baldriansaurem Kalium zusammenbringt.

Baldriansaures Kupfer: $(C^5H^9O^2)^2Cu$, entsteht als ein grüner, in Wasser schwer löslicher Niederschlag beim Vermischen nicht zu verdünnter Lösungen äquivalenter Mengen von baldriansaurem Kalium und schwefelsaurem Kupfer. Bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung resultirt das Salz in dunkelgrünen, würfelartigen Krystallen.

Versetzt man eine Lösung von essigsaurem Kupfer mit freier Baldriansäure, so wird die Flüssigkeit beim Schütteln nahezu entfärbt, während auf derselben dunkelgrüne Oeltropfen einer Lösung von baldriansaurem Kupfer in Baldriansäure schwimmen, die beim Stehen an der Luft, schneller bei weiterem Zusatz von essigsaurer Kupferlösung, ein blaugrünes Pulver von baldriansaurem Kupfer fallen lassen.

Baldriansaures Quecksilberoxyd: $(C^5H^9O^2)^2Hg$, scheidet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag ab beim Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von baldriansaurem Kalium und Quecksilberchlorid.

Capronsäuren: $C^6H^{12}O^2$ oder $C^5H^{11}—CO.OH$.

(Hexylsäuren, Amylcarbonsäuren, Pentylcarbonsäuren.)

Von den acht theoretisch möglichen Säuren der Formel $C^6H^{12}O^2$ sind bis jetzt nur fünf dargestellt worden:

	Siedepunkt	Specif. Gewicht
Normale Capronsäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$	205° C.	0,945 bei 0°
Isocapronsäure: $\frac{CH^3}{CH^3}>CH—CH^2—CH^2—CO.OH$	199 bis 200° C.	0,931 bei 15°
Diäthylessigsäure: $\frac{CH^3—CH^2}{CH^3—CH^2}>CH—CO.OH$	190° C.	0,935 bei 0°
Methyl-Propyl-Essigsäure: $\frac{CH^3—CH^2—CH^2}{CH^3}>CH—CO.OH$	193° C.	0,941 bei 0°
Dimethyl-Aethyl-Essigsäure: $\frac{CH^3—CH^2}{(CH^3)^2}>C—CO.OH$	185° C.	—

Normale Capronsäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$ (Butylessigsäure, Gährungscapronsäure), findet sich im freien Zustande im Schweisse, im rohen Holzessig und in den Blüthen von *Satyrium hircinum.* Als Glycerid kommt sie vor in der Butter, im Cocosnussöl und in verschiedenen anderen Fetten. Auch in den Früchten von *Gingko biloba* und in der Wurzel von *Arnica montana* ist Normal-Capronsäure aufgefunden worden. Normal-Capronsäure entsteht auch in beträchtlicher Menge bei der Buttersäuregährung des Zuckers, bei der Fäulniss und der Oxydation der Eiweisskörper, bei Oxydation der Fette etc. Zur Darstellung der Normal-Capronsäure unterwirft man den primären Normal-Hexylalkohol (s. S. 178) der Oxydation oder kocht das Normal-Capronitril: $C^6H^{11}—CN$ (Cyanamyl), mit alkoholischer Kalilösung, oder reinigt die hochsiedenden Antheile der Gährungsbuttersäure durch wiederholte Fractionirung.

Die Normal-Capronsäure ist eine farblose, ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von unangenehmem Geruche. Sie siedet bei 205° C. und hat ein specif. Gewicht von 0,945 bei 0°. Bei starker Abkühlung erstarrt die Normal-Capronsäure zu einer krystallinischen Masse.

Isocapronsäure: $\frac{CH^3}{CH^3}>CH—CH^2—CH^2—CO.OH$ (Isobutylessigsäure), wird aus Isocapronitril: $C^6H^{11}—CN$ (Cyan-Isoamyl), durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung erhalten.

Die Isocapronsäure ist ein farbloses, der Normal-Capronsäure sehr ähnliches Oel, welches bei 199 bis 200° C. siedet und bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,931 besitzt.

Leucin: $C^6H^{11}(NH^2)O^2$.

(α-Amidoisocapronsäure, Amidocapronsäure.)

In naher Beziehung zu der Capronsäure steht das physiologisch sehr wichtige Leucin, welches aufzufassen ist als α-Amidoisocapronsäure:

$$\frac{CH^3}{CH^3}>CH—CH^2—CH(NH^2)—CO.OH,$$

d. h. Isocapronsäure, in der ein Atom Wasserstoff durch die Amidogruppe: NH^2, ersetzt ist.

Das Leucin findet sich zum Theil als normales, zum Theil als krankhaftes Product in der Leber, der Milz, der Pankreasdrüse, dem Lungengewebe etc.

Auch in den Kartoffelknollen, in den Keimen der Wicken, in der Hefe und in dem Safte von *Chenopodium album* (Chenopodin) kommt dasselbe vor.

Das Leucin entsteht als charakteristisches Zersetzungsproduct aller Eiweisskörper und des Leimes, wenn dieselben der Fäulniss, der Einwirkung des Prankreasdrüsenfermentes, verdünnter Säuren oder Aetzalkalien unterworfen werden.

Das Leucin krystallisirt in farblosen, glänzenden, sich fettig anfühlenden, geruch- und geschmacklosen Blättchen, welche sich im 27 fachen Gewichte kalten Wassers und erst im 1040 fachen Gewichte kalten Alkohols lösen. In Aether und in Chloroform ist es unlöslich. Das Leucin schmilzt etwa bei 170° C. und sublimirt dabei theilweise, ohne Zersetzung. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Isoamylamin: $C^5H^{12}.NH^2$, und Kohlensäureanhydrid.

Rauchende Jodwasserstoffsäure führt das Leucin bei längerem Erhitzen auf 150° C. in Isocapronsäure über. Salpetrige Säure bildet Oxyisocapronsäure: $C^6H^{11}(OH)O^2$ (Leucinsäure). Schmelzendes Aetzkali zerlegt das Leucin allmälig, unter Entwickelung von Ammoniak und Wasser, in Isovaleriansäure und Kohlensäure, welche als Kaliumsalze zurückbleiben.

Das Leucin vereinigt sich, ähnlich wie das Glycocoll, mit Säuren und mit Basen zu Salzen.

Die durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromisocapronsäure: $C^6H^{11}BrO^2$, gebildete Amidoisocapronsäure: $C^6H^{11}(NH^2)O^2$, scheint identisch oder doch sehr ähnlich mit dem Leucin zu sein.

Oenanthylsäuren: $C^7H^{14}O^2$ oder $C^6H^{13}—CO.OH$.

(Heptylsäuren, Hexylcarbonsäuren.)

Von den 17 theoretisch möglichen Säuren $C^7H^{14}O^2$ sind nur sehr wenige bekannt.

Die Normal-Oenanthylsäure:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$$

(Normal-Heptylsäure), entsteht bei der Oxydation mancher Fette, besonders des Ricinusöls, ebenso bei der Oxydation der Oelsäure mittelst Salpetersäure. Sie wird dargestellt durch Kochen von normalem Oenanthonitril: $C^6H^{13}—CN$ (Cyanhexyl), mit Kalilauge, durch Oxydation des Normal-Heptylalkohols (s. S. 179), oder am bequemsten durch Oxydation des Oenanthols (s. S. 226).

Die Normal-Oenanthylsäure bildet ein farbloses, fettartig riechendes Oel, welches bei 222 bis 223° C. siedet und in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Das specifische Gewicht derselben beträgt 0,9345 bei 0°.

Von den Isomeren der Normal-Oenanthylsäure sind bis jetzt dargestellt: Methyl-Butyl-Essigsäure: $\begin{matrix}CH^3—CH^2—CH^2—CH^2 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>CH—CO.OH$ (Siedepunkt: 211 bis 213° C.); Methyl-Diäthyl-Essigsäure: $\begin{matrix}(C^2H^5)^2 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>C—CO.OH$ (Siedepunkt 207 bis 208° C.), und Isoönanthylsäure von unbekannter Constitution (Siedepunkt 210 bis 213° C.).

Caprylsäuren: $C^8H^{16}O^2$ oder C^7H^{15}—CO.OH.

(Octylsäuren, Heptylcarbonsäuren.)

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Caprylsäuren ist nur die Normal-Caprylsäure näher bekannt.

Normal-Caprylsäure: $C^8H^{16}O^2$, kommt frei vor im Schweiss, sowie in Gestalt von zusammengesetzten Aethern in dem Fuselöle des Weines und des Rüben-, Korn- und Maisbranntweines. Als Glycerid findet sie sich in der Ziegen- und Kuhbutter, im Cocosnussöl und in manchen anderen thierischen und pflanzlichen Fetten. Die Normal-Caprylsäure entsteht bei der Fäulniss der Eiweisskörper, sowie bei der trocknen Destillation der Fette und anderer kohlenstoffreicher Substanzen. Sie wird dargestellt durch Oxydation des Normal-Caprylalkohols (s. S. 179), oder durch Verseifung des Cocosnussöles mit Natronlauge und Destillation der hierbei erhaltenen fettsauren Salze mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Normal-Caprylsäure ist eine farblose, schweissartig riechende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die erst gegen 16° C. wieder schmilzt. Sie siedet bei 233 bis 235° C. und besitzt bei 20° C. ein specif. Gewicht von 0,914.

Pelargonsäuren: $C^9H^{18}O^2$ oder C^8H^{17}—CO.OH.

(Nonylsäuren, Octylcarbonsäuren.)

Normal-Pelargonsäure: $C^9H^{18}O^2$, findet sich als zusammengesetzter Aether in dem ätherischen Oele von *Pelargonium roseum*. Sie wird erhalten bei der Oxydation des in dem ätherischen Rautenöle enthaltenen Methyl-Nonylketons: CH^3—CO—C^9H^{19} (s. S. 232), sowie beim Kochen des normalen Octylcyanids: C^8H^{17}—CN, mit Kalilauge.

Die Normal-Pelargonsäure bildet eine bei 12 bis 12,5° C. schmelzende, bei 253 bis 254° C. siedende krystallinische Masse, welche bei 17,5° C. ein specif. Gewicht von 0,9065 besitzt.

Die der Pelargonsäure isomere Methyl-Hexyl-Essigsäure,

$$\begin{matrix} CH^3 \\ (C^6H^{13}) \end{matrix}\!\!>CH—CO.OH,$$

siedet bei 244 bis 246° und wird bei — 11° C. noch nicht fest.

Caprinsäure: $C^{10}H^{20}O^2$ oder C^9H^{19}—CO.OH.

(Nonylcarbonsäure.)

Die Caprinsäure: $C^{10}H^{20}O^2$, kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor. Sie findet sich als Glycerid in der Butter, in dem Cocosnussöl und in anderen thierischen und pflanzlichen Fetten. Andere zusammengesetzte Aether der Caprinsäure finden sich in den meisten Fuselölen, besonders in dem des Weines

(Oenanthäther, vergl. S. 138). Zu ihrer Darstellung dient das Weinfuselöl oder das Cocosnussöl.

Die Caprinsäure ist eine weisse, blätterige, schwach bockartig riechende Masse, welche bei 29,5° C. schmilzt und bei 268 bis 270° C. siedet.

Die durch Oxydation des Caprinalkohols: $C^{10}H^{22}O$ (Decatylalkohols, siehe S. 180), erhaltene Isocaprinsäure siedet bei 241,5° C. und erstarrt bei — 37° C. noch nicht.

Undecylsäure: $C^{11}H^{22}O^2$ oder $C^{10}H^{21}$—CO.OH, entsteht durch Oxydation des Methyl-Lauryl-Ketons: CH^3—CO—$C^{11}H^{23}$, einer bei 28° C. schmelzenden, durch trockne Destillation eines innigen Gemisches aus essigsaurem und laurinsaurem Baryum zu erhaltenden Masse. Die Undecylsäure ist ein farbloser, bei 28,5° C. schmelzender Körper.

Laurinsäure: $C^{12}H^{24}O^2$ oder $C^{11}H^{23}$—CO.OH.

(Laurostearinsäure, Pichurimtalgsäure.)

Die Laurinsäure findet sich als Glycerid (Laurostearin) im Lorbeeröl, in den Pichurimbohnen, in dem Cocosnussöl, in der Butter, in dem Fette von *Coccus Axin*, in dem Knochenfette, in dem Dikabrode (Früchten von *Mangifera galonensis*), und vermuthlich in noch verschiedenen anderen Fetten.

Zu ihrer Darstellung verseift man das Lorbeeröl durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Kalilauge, zersetzt das hierbei resultirende Gemenge von Kaliumsalzen verschiedener Fettsäuren mit Salzsäure und reinigt die abgeschiedenen Säuren, nach dem Trocknen, durch oftmalige Umkrystallisation aus heissem verdünntem Alkohol, oder einfacher durch wiederholte Destillation unter stark vermindertem Drucke.

Die Laurinsäure ist eine weisse, feste, schuppig-krystallinische Masse, welche bei 43,5° C. schmilzt und bei einem Drucke von 100 mm bei 225,5° C. siedet. Bei 20° C. hat sie ein specif. Gewicht von 0,833. In Wasser ist die Säure unlöslich, ziemlich leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether. Unterwirft man das laurinsaure Calcium der trocknen Destillation, so entsteht das Keton der Laurinsäure, das Lauron: $C^{11}H^{23}$—CO—$C^{11}H^{23}$, als eine feste, bei 66° C. schmelzende Masse.

Tridecylsäure: $C^{13}H^{26}O$ oder $C^{12}H^{25}$—CO.OH, entsteht bei der Oxydation des Methyl-Myristyl-Ketons: CH^3—CO—$C^{13}H^{27}$, einer bei 39° C. schmelzenden, durch trockne Destillation von essigsaurem und myristinsaurem Baryum sich bildenden Masse. Die Tridecylsäure ist ein schuppig-krystallinischer, bei 40,5° C. schmelzender Körper.

Myristinsäure: $C^{14}H^{28}O^2$ oder $C^{13}H^{27}$—CO.OH.

(Myristicinsäure.)

Die Myristinsäure ist im freien Zustande enthalten in den Muscatnüssen und in dem ätherischen Oele, welches durch Destillation der Iriswurzel mit Wasserdämpfen erhalten wird. Als Glycerid (Myristicin) bildet sie den Hauptbestandtheil der Muscatbutter. In gleicher Form findet sie sich in dem so-

genannten **Dikabrode** (Früchten von *Mangifera galonensis*), im Cocosnussöl, in der Butter, im Fette der Coccusarten und verschiedenen anderen Fetten.

Zur Darstellung der Myristinsäure dient die Muscatbutter. Dieselbe geschieht ähnlich, wie die der Laurinsäure aus Lorbeeröl (s. oben). Die Myristinsäure krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, weissen Nadeln, welche bei 53,8° C. schmelzen. Im luftverdünnten Raume (100 mm Druck) destillirt sie gegen 248° C. ohne Zersetzung. In Wasser ist die Myristinsäure unlöslich; auch in Alkohol und in Aether löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig.

Durch trockne Destillation des myristinsauren Calciums entsteht das Keton der Myristinsäure, das **Myriston**: $C^{13}H^{27}—CO—C^{13}H^{27}$, als ein fester, bei 75° C. schmelzender Körper.

Pentadecylsäure: $C^{15}H^{30}O^{2}$ oder $C^{14}H^{29}—CO.OH$, bildet perlmutterglänzende Schuppen, welche bei 51° C. schmelzen. Sie entsteht bei der Oxydation des **Methyl-Palmityl-Ketons**: $CH^{3}—CO—C^{15}H^{31}$, einer krystallinischen, bei 48° C. schmelzenden Substanz.

Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^{2}$ oder $C^{15}H^{31}—CO.OH$.

Das Glycerid der Palmitinsäure (Tripalmitin) findet sich neben den Glyceriden der Stearinsäure (Tristearin) und der Oelsäure (Triolein) in fast allen thierischen und pflanzlichen Fetten, namentlich in den festen. Besonders reich an Tripalmitin ist das aus der Frucht und den Kernen von *Elaëis guineensis* gewonnene Palmöl — daher der Name Palmitinsäure —, ferner das aus den Beeren von *Rhus succedanea* gewonnene japanische Wachs (s. dort). Der Cetyläther der Palmitinsäure: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{16}H^{33}$, bildet den Hauptbestandtheil des Wallraths (s. dort), der Melissyläther der Palmitinsäure: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{30}H^{61}$, einen Bestandtheil des Bienenwachses. Im freien Zustande findet sich die Palmitinsäure im Palmöl, im Lorbeeröl und vielleicht in noch einigen anderen Fetten.

Zur Darstellung der Palmitinsäure dient besonders das Palmöl und der Wallrath. Zur Darstellung der Palmitinsäure aus Wallrath erhitzt man ein inniges Gemenge aus 1 Thle. desselben mit 6 Thln. fein gepulverten Natronkalks im Oel- oder Paraffinbade sechs Stunden lang auf 220°, zerlegt das gebildete palmitinsaure Salz:

$C^{15}H^{31}—CO.OC^{16}H^{33}$	+	$2NaOH$	=	$2C^{15}H^{31}—CO.ONa$	+	$4H$
Palmitinsäure-Cetyläther		Natriumhydroxyd		Palmitinsaures Natrium		Wasserstoff

durch Salzsäure und krystallisirt die abgeschiedene Säure wiederholt aus heissem Alkohol oder Eisessig um.

Die Palmitinsäure kann ferner dargestellt werden durch Erhitzen des Cetylalkohols mit Natronkalk (siehe S. 180) und durch Schmelzen der Oelsäure mit Kaliumhydroxyd:

$C^{18}H^{34}O^{2}$	+	$2KOH$	=	$C^{2}H^{3}KO^{2}$	+	$C^{16}H^{31}KO^{2}$	+	$2H$
Oelsäure		Kaliumhydroxyd		Essigsaures Kalium		Palmitinsaures Kalium		Wasserstoff

Die Palmitinsäure krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 62° C. schmelzen. Die geschmolzene und wieder erkaltete Säure bildet eine perlmutterglänzende Masse von schuppigem Gefüge. In Wasser ist die Palmitinsäure unlöslich, in heissem Alkohol, Aether und Eisessig löst sie sich leicht

auf. Bei Luftabschluss destillirt sie gegen 390° ohne Zersetzung; leichter geht sie über bei vermindertem Luftdruck (bei 100 mm Druck gegen 269° C.).

Die Alkalisalze der Palmitinsäure, welche sich aus Wasser und aus Alkohol leicht als Gallerten abscheiden, bilden einen wesentlichen Bestandtheil der Seife (s. dort). Die übrigen Metalle liefern mit der Palmitinsäure in Wasser unlösliche Salze. Bei der trocknen Destillation des palmitinsauren Calciums entsteht das Keton der Palmitinsäure, das Palmiton: $C^{15}H^{31}—CO—C^{15}H^{31}$, in kleinen, bei 84° C. schmelzenden Blättchen.

Margarinsäure: $C^{17}H^{34}O^{2}$ oder $C^{16}H^{33}—CO.OH$, kommt nicht, wie man früher annahm, in den Fetten vor. Sie wird künstlich dargestellt durch Kochen von Cyancetyl: $C^{16}H^{33}—CN$, mit Kalilauge.

Die Margarinsäure bildet weisse, bei 59,9° schmelzende Krystalle.

Stearinsäure: $C^{18}H^{36}O^{2}$ oder $C^{17}H^{35}—CO.OH$.
(Stearophansäure, Bassiasäure, Talgsäure.)

Die Stearinsäure findet sich im freien Zustande in dem Fette der Kokkelskörner und vermuthlich noch in vielen anderen Fetten. Das Glycerid der Stearinsäure (Tristearin) kommt in den meisten pflanzlichen und in allen thierischen Fetten vor, besonders reichlich in den Fetten härterer Consistenz, den sogenannten Talgarten. In diesen Fetten ist das Tristearin jedoch nie in reinem Zustande vorhanden, sondern stets gemengt mit grösseren oder kleineren Quantitäten der Glyceride der Palmitinsäure (Tripalmitin) und der Oelsäure (Triolein).

Stearinsäure, gemengt mit Palmitinsäure, bildet den Hauptbestandtheil der Stearinkerzenmasse. Zur Darstellung derselben wird ausgeschmolzener Hammeltalg oder anderes festes Fett durch die sogenannte Kalkverseifung oder die Schwefelsäureverseifung (s. S. 186) in Glycerin und in ein Gemisch von freier Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure zerlegt. Das Glycerin lässt sich vermöge seiner Löslichkeit in Wasser leicht von den Fettsäuren trennen, welche sich an der Oberfläche der heissen wässerigen Flüssigkeit ölartig abscheiden und nach dem Erkalten als fester Kuchen abgehoben werden können. Um letzteren von der beigemengten flüssigen Oelsäure zu befreien, wird die Masse mittelst hydraulischer Pressen zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 30 bis 40° ausgepresst. Die auf diese Weise gewonnene Masse, welche im Wesentlichen aus einem Gemische von Stearinsäure und Palmitinsäure besteht, dient nach Zusatz von etwas Wachs oder Paraffin (um die Krystallisation zu verhindern), direct zur Kerzenfabrikation.

Um aus dieser rohen, mit Palmitinsäure gemischten Stearinsäure, reine Stearinsäure zu gewinnen, löst man dieselbe in Alkohol und unterwirft die Lösung der partiellen Fällung mit essigsaurem Baryum (vergl. S. 236).

Die reine Stearinsäure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättern, welche bei 69,2° C. zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten zu einer schuppig-krystallinischen Masse erstarrt. Beim Erhitzen destillirt die Stearinsäure nur zum Theil unverändert über. Unter vermindertem Druck (bei 100 mm Druck gegen 287° C.), und mit gespannten Wasserdämpfen lässt sich die Stearinsäure leicht ohne Zer-

setzung destilliren. In Wasser ist die Stearinsäure unlöslich; auch von kaltem Alkohol wird nur wenig gelöst. Grösser ist ihre Löslichkeit in heissem Alkohol und in Aether.

Ein Gemisch aus Stearinsäure und Palmitinsäure zeigt einen niedrigeren Schmelzpunkt, als man nach den Schmelzpunkten der reinen Säuren erwarten sollte. Ein Gemisch aus 9 Thln. Stearinsäure und 1 Thl. Palmitinsäure schmilzt z. B. bei 67,2° C., ein Gemisch aus gleichen Theilen beider Säuren bei 56,6° C. etc.

Die Alkalisalze der Stearinsäure sind in Wasser und in Alkohol löslich. Dieselben zeichnen sich jedoch nur durch eine geringe Krystallisationsfähigkeit aus, da ihre wässerigen und alkoholischen Lösungen leicht gelatiniren. Durch sehr viel Wasser erleiden sie eine Zersetzung in freie Basis und in ein saures Salz (s. unter Seife). Die Alkalisalze der Stearinsäure bilden einen wesentlichen Bestandtheil der Seife (s. dort).

Die übrigen Salze der Stearinsäure sind sämmtlich in Wasser unlöslich. Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes entsteht neben anderen Producten das Keton der Stearinsäure, das **Stearon**:

$$C^{17}H^{35}—CO—C^{17}H^{35},$$

welches aus heissem Aether in glänzenden, bei 87,8° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. Die rohe, gewöhnlich als **Stearin** bezeichnete Stearinsäure (Schmelzpunkt 60 bis 65° C.) findet, ausser zur Fabrikation der Stearinkerzen, Verwendung als Zusatz zu Salben und Pomaden, sowie als Zusatz zur Stärke, um den damit gestärkten Gegenständen einen grösseren Glanz zu verleihen.

Die Brauchbarkeit der rohen Stearinsäure zu diesen Zwecken ergiebt sich durch die rein weisse Farbe, die Löslichkeit in heissem Alkohol, den Schmelzpunkt und die Abwesenheit von Talg etc. Zum Nachweise letzterer Verunreinigung neutralisire man die heisse alkoholische Lösung der zu prüfenden Stearinsäure mit Aetznatron oder mit kohlensaurem Natrium, verdampfe die Flüssigkeit zur Trockne und ziehe alsdann den Rückstand mit kaltem Petroleumäther aus. Beim Verdunsten dieses Aufzuges verbleibe kein oder doch nur ein sehr geringer Rückstand.

Isomer mit der Stearinsäure ist die künstlich dargestellte **Dioctylessigsäure**: $(C^8H^{17})^2:CH—CO.OH$ (Isostearinsäure), Schmelzpunkt 38,5° C., und die **Cetylessigsäure**: $C^{16}H^{33}.CH^2—CO.OH$, Schmelzpunkt 63,5° C.

Stearinsaures Ammonium: $C^{18}H^{35}(NH^4)O^2$, wird als eine weisse, fast geruchlose Masse erhalten, wenn geschmolzene oder gepulverte Stearinsäure so lange in einer Atmosphäre von Ammoniak aufbewahrt wird, bis keine Absorption mehr stattfindet. Das stearinsaure Ammonium zeichnet sich durch nur geringe Beständigkeit aus, indem es leicht, unter Abgabe von Ammoniak, in saure Salze übergeht.

Stearinsaures Kalium: $C^{18}H^{35}KO^2$, stellt man dar, indem man Stearinsäure mit der Lösung einer gleichen Gewichtsmenge von Kaliumhydroxyd in 20 Thln. Wasser digerirt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystallkörner presst man aus und krystallisirt sie aus heissem Alkohol um. Auch durch Erwärmen der Stearinsäure mit wässeriger kohlensaurer Kaliumlösung, Eindampfen der klaren Flüssigkeit zur Trockne und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Alkohol, lässt sich das stearinsaure Kalium rein erhalten.

Das stearinsaure Kalium bildet glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Durch Wasser zersetzt sich das Salz, indem auf Zusatz grosser Wassermengen sich Krystallschuppen eines sauren Salzes abscheiden.

Stearinsaures Natrium: $C^{18}H^{35}NaO^2$, erhält man rein, indem man in der Wärme Stearinsäure in Alkohol löst und zu der heissen Lösung allmälig so viel von einer wässerigen kohlensauren Natriumlösung setzt, bis die Flüssigkeit neutral geworden ist. Hierauf verdampfe man die Lösung zur Trockne, koche den fein gepulverten Rückstand mit Alkohol aus, füge der filtrirten Lösung etwa $^1/_8$ Volum heisses Wasser zu und lasse dann erkalten. Das stearinsaure Natrium scheidet sich in der Kälte zunächst als Gallerte aus, die allmälig krystallinisch wird. Hierauf werde das Salz ausgepresst und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das stearinsaure Natrium bildet glänzende Blättchen oder harte, durchscheinende, seifenartige Massen, die sich in 20 Thln. kochenden, 500 Thln. kalten Alkohols von 94 Procent lösen. Durch Wasser erleidet es, ähnlich dem Kalisalze, eine Zersetzung.

Die übrigen Metallsalze der Stearinsäure werden erhalten, wenn man eine alkoholische oder eine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung von stearinsaurem Natrium mit der Lösung äquivalenter Mengen der betreffenden Metallsalze versetzt, und den gebildeten Niederschlag mit verdünntem Alkohol auswäscht.

Wie bereits erwähnt, sind die Salze der Stearinsäure mit den Metallen der alkalischen Erden und den Schwermetallen in Wasser unlöslich. Dasselbe gilt für kalten Alkohol und für Aether. Kochender Alkohol nimmt von einzelnen dieser Salze kleine Mengen auf, welche sich beim Erkalten krystallinisch wieder abscheiden. Die Salze der Palmitinsäure und auch der Myristinsäure gleichen sowohl in der Darstellungsweise, als auch in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften im Wesentlichen denen der Stearinsäure.

Arachinsäure: $C^{20}H^{40}O^2$ oder $C^{19}H^{39}—CO.OH$, kommt als Glycerid im Fette der Erdnuss (*Arachis hypogaea*), in dem Fruchtkerne von *Nephelium lappaceum*, in der Butter, im Olivenöle und in einigen anderen Fetten vor. Sie krystallisirt in glänzenden, bei 75° C. schmelzenden Blättchen.

Behensäure: $C^{22}H^{44}O^2$ oder $C^{21}H^{43}—CO.OH$, findet sich als Glycerid in dem aus dem Samen von *Moringa oleifera* bereiteten Behenöl. Sie schmilzt bei 76° C.

Lignocerinsäure: $C^{24}H^{48}O^2$ oder $C^{23}H^{47}—CO.OH$, kommt in rohem Buchenholztheerparaffin vor. Sie schmilzt bei 80,5° C.

Hyänasäure: $C^{25}H^{50}O^2$ oder $C^{24}H^{49}—CO.OH$, ist als Glycerid in dem Fette der Analdrüsen von *Hyäna striata* enthalten. Sie schmilzt bei 77,5° C.

Cerotinsäure: $C^{27}H^{54}O^2$ oder $C^{26}H^{53}—CO.OH$.

Die Cerotinsäure findet sich im freien Zustande in dem Carnaubawachse (Wachs von *Copernicia cerifera*), sowie in dem Bienenwachse; letzterem kann sie durch Auskochen mit starkem Alkohol entzogen werden. Als Ceryläther: $C^{26}H^{53}—CO.OC^{27}H^{55}$, kommt sie vor in dem aus *Fraxinus chinensis* gewonnenen chinesischen Wachse.

Zur Darstellung der Cerotinsäure kocht man das Bienenwachs wiederholt mit starkem Alkohol aus, sammelt die beim Erkalten ausgeschiedene rohe

Cerotinsäure, presst sie aus, um sie alsdann von Neuem in heissem Alkohol zu lösen. Letztere Lösung versetzt man hierauf mit einer heissen alkoholischen Lösung von essigsaurem Blei und reinigt das ausgeschiedene cerotinsaure Blei von beigemengten fremden Stoffen durch Auskochen mit Alkohol und schliesslich mit Aether. Das so gereinigte, ungelöst bleibende cerotinsaure Blei wird mit starker Essigsäure zerlegt und die abgeschiedene Cerotinsäure schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus dem Cerotinsäure-Ceryläther, welcher im chinesischen Wachse enthalten ist, kann die Cerotinsäure, entsprechend der Darstellung der Palmitinsäure aus Wallrath (s. S. 322), gewonnen werden. Die Cerotinsäure krystallisirt aus Alkohol in feinen Körnern, die bei 79° C. schmelzen und beim Erkalten zu einer wachsartigen Masse erstarren.

Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^2$ oder $C^{29}H^{59}—CO.OH$.

Die Melissinsäure findet sich im freiem Zustande in dem Carnaubawachse. Sie wird gewonnen durch Oxydation des Melissylalkohols (s. S. 181), indem man letzteren mit der vierfachen Menge Natronkalk mischt und alsdann einige Stunden lang auf 220° erhitzt.

Die Melissinsäure krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Schuppen, welche bei 88,5° C. schmelzen.

Kohlenstoffreichere Glieder der Fettsäurereihe: $C^nH^{2n}O^2$, als die Melissinsäure, sind bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt. Eine Säure der Formel: $C^{34}H^{68}O^2$ soll neben Cerotinsäure frei im Bienenwachse vorkommen, ferner soll auch in dem Cacaoöle sich das Glycerid einer Säure, $C^{64}H^{128}O^2$: **Theobromasäure**, finden.

Seifen.

Als **Seife** bezeichnet man in des Wortes gewöhnlicher Bedeutung ein Gemisch der Alkalisalze der Stearin-, der Palmitin- und der Oelsäure. Die Seife entsteht bei der Einwirkung der heissen, wässerigen Lösung ätzender Alkalien auf die Fette, ein Gemisch der Glycerinäther der Stearinsäure (Tristearin), Palmitinsäure (Tripalmitin) und Oelsäure (Triolein), indem hierbei unter Abspaltung von Glycerin die Alkalisalze letzterer Säuren gebildet werden:

$$\underset{\text{Tristearin}}{C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{3\,NaOH} = \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Stearinsaures Natrium}}{3\,C^{18}H^{35}NaO^2}$$

$$\underset{\text{Tripalmitin}}{C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{3\,NaOH} = \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Palmitinsaures Natrium}}{3\,C^{16}H^{31}NaO^2}$$

$$\underset{\text{Triolein}}{C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{3\,NaOH} = \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Oelsaures Natrium}}{3\,C^{18}H^{33}NaO^2}$$

Diesen Zersetzungsprocess der Fette bezeichnet man als den **Process der Verseifung** oder als **Saponification**. Das bei dem Verseifungs-

processe gebildete Glycerin bleibt nach der Abscheidung der Seife in der sogenannten Unterlauge und kann hieraus, wie S. 186 erörtert, gewonnen werden.

Je nach der Natur der Rohmaterialien, welche zur Herstellung der Seife verwendet werden, sind die Eigenschaften der letzteren verschiedene. Findet die Verseifung der Fette mittelst Kaliumhydroxyd statt, so resultirt stets eine weiche, unter Umständen sogar schmierige Seife — Kaliseife —, wogegen bei der Verseifung mittelst Natriumhydroxyd stets harte Seifen — Natronseifen — gebildet werden.

Je nach der Art der Fettsubstanz, welche zur Herstellung der Seife diente, unterscheidet man unter den Natronseifen besonders Talgseife und Oelseife. Von diesen besitzt die aus festen Fetten hergestellte Talgseife, vermöge ihres grösseren Gehaltes an stearinsaurem und an palmitinsaurem Natrium, eine grössere Härte, als die aus flüssigen Fetten bereitete Oelseife, deren Hauptbestandtheil das ölsaure Natrium bildet. Ausser durch die grössere, bezüglich geringere Härte, unterscheiden sich die Natrontalgseife und die Natronölseife auch durch das Verhalten ihrer heiss bereiteten alkoholischen Lösungen, von denen nur die der Natrontalgseife (1 : 20) beim Erkalten gelatinirt, nicht dagegen die der Natronölseife.

Die Natronseifen zeichnen sich durch das Vermögen aus, Wasser in grosser Menge, bis zu 50 und 60 Proc., in sich aufzunehmen, ohne dabei äusserlich sehr an ihrer Festigkeit einzubüssen. Die Kaliseifen besitzen in dieser Beziehung ähnliche Eigenschaften, sie bleiben jedoch auch bei hohem Wassergehalte stets schmierig.

Nach dem grösseren oder geringeren Wassergehalte theilt man in technischer Hinsicht die Natronseifen noch ein in Kernseifen, geschliffene Seifen und in Leimseifen oder gefüllte Seifen (s. unten).

Die harten Seifen bilden weisse oder grauweisse, mehr oder minder feste, in dünner Schicht durchscheinende, zuweilen krystallinische, neutral reagirende Massen. Die Natronseifen verändern sich im trocknen Zustande nicht an der Luft, wogegen die trocknen Kaliseifen mehr oder minder hygroskopisch sind. In Wasser lösen sich die Seifen, besonders in der Wärme, leicht und vollständig auf zu Flüssigkeiten, die namentlich im verdünnten Zustande stark schäumen. Die heiss bereitete, wässerige Seifenlösung erstarrt in der Kälte, bei mässiger Verdünnung, zu einer durchscheinenden, gelatinösen Masse. Dampft man eine derartige wässerige Seifenlösung ein, so wird sie mit steigender Concentration dickflüssiger und geht allmälig in eine durchsichtige, fadenziehende, leimartige Masse, den sogenannten Seifenleim, über.

Je nach der Menge des zugesetzten Wassers ist die Zersetzung der Seife eine mehr oder minder weitgehende, so dass bei grossem Wasserüberschuss sogar eine Abspaltung von freiem Alkali stattfinden kann. Nach Chevreul zerfällt z. B. stearinsaures Kalium mit 5000 Thln. Wasser vollständig in freies Kaliumhydroxyd und in saures stearinsaures Kalium.

Durch Zusatz von viel Wasser wird die wässerige Seifenlösung in sich ausscheidendes saures fettsaures Alkali und gelöst bleibendes alkalireicheres, basisch fettsaures Salz zerlegt.

Kochsalz und andere lösliche Salze der Alkalimetalle scheiden die Seife aus ihrer wässerigen Lösung aus — Aussalzen der Seife, siehe unten —. Calcium- und Magnesiumsalze, ebenso Wasser, welches diese Verbindungen in beträchtlicher Menge enthält (sogenanntes hartes Wasser, vergl. I. anorgan. Thl., S. 116), verursacht in wässeriger Seifenlösung eine Abscheidung von fettsaurem Calcium und Magnesium — Kalk- und Magnesiaseife —. Wendet man daher hartes Wasser zum Waschen an, so kommt die Wirkung der Seife erst dann zur Geltung, nachdem durch dieselbe die in dem Wasser enthaltenen Calcium- und Magnesiumverbindungen vollständig ausgeschieden sind.

Die Kaliseifen werden durch Natriumsalze, z. B. durch Chlornatrium, derartig zersetzt, dass das entsprechende Kaliumsalz, bei Anwendung z. B. von Chlornatrium, Chlorkalium, gebildet wird und Natronseife entsteht. Diese Umsetzung ist jedoch keine quantitative, sondern nur eine theilweise. Auch durch die Salze der Schwermetalle erleidet die wässerige Seifenlösung, unter Abscheidung der entsprechenden fettsauren Metalle, eine Zersetzung.

In Alkohol lösen sich die Seifen, besonders in der Wärme, leicht und vollständig zu farblosen, leicht filtrirbaren Flüssigkeiten. Wie bereits oben erwähnt, gelatiniren nach dem Erkalten die alkoholischen Lösungen der Talgseifen, während dies bei denen der Oelseifen nicht der Fall ist. Bei längerer Aufbewahrung scheiden sich aus diesen Gallerten, namentlich wenn dieselben vollständig oder nahezu vollständig aus Natriumstearat bestehen, krystallinische, feste Körnchen letzterer Verbindung aus. Gallerten, welche aus Gemischen von Talg- und Oelseifen bereitet sind, zeigen hierzu weniger Neigung, derartige Seifengemische eignen sich daher besser zur Darstellung des sogenannten Opodeldok, als die reinen Talgseifen.

In Aether, Petroleumäther und Benzol lösen sich die Seifen nur in sehr geringer Menge auf.

Die Anwendbarkeit der Seife zum Waschen und Reinigen von Stoffen etc. beruht auf der bereits erwähnten Zersetzung derselben durch Wasser in saures fettsaures Alkali und in alkalireicheres, basisches Salz. Letzteres besitzt die Fähigkeit, Fettsubstanzen zu binden und sie dadurch in Wasser löslich zu machen, während saures fettsaures Alkali die Fettsubstanzen einhüllt und sie hierdurch von den zu reinigenden Gegenständen entfernt.

Im Nachstehenden mögen die wichtigsten Handelssorten der Seife eine Erörterung finden.

Medicinische Seife.
Sapo medicatus.

Geschichtliches. Die meisten bestimmten Angaben über die Seife und ihre Bereitung finden sich in den naturwissenschaftlichen Schriften des Plinius, welcher die Erfindung derselben den Galliern zuschreibt. Während des Mittelalters erfreute sich die in Venedig fabricirte Seife eines besonderen Ansehens. In rationeller Weise findet die Darstellung der Seife erst statt, seitdem Chevreul (1823) durch seine Untersuchungen die Natur der Fette kennen lehrte und hierdurch den Verlauf des Verseifungsprocesses aufklärte.

Darstellung. In einer geräumigen Porcellanschale verdünne man 60 Thle. möglichst kohlensäurefreier Natronlauge vom specif. Gewichte 1,330 bis 1,334 (entsprechend einem Gehalte von 30 bis 31 Proc. $NaOH$) mit 40 Thln. destillirten Wassers, erwärme die Mischung im Dampfbade oder auf freiem Feuer und setze nach und nach, unter beständigem Umrühren, 100 Thle. Provenceröl zu. Unter Ersatz des verdampfenden Wassers und stetem Rühren erhitze man alsdann die Mischung so lange, bis sie sich in einen vollständig gleichmässigen, durchsichtigen Seifenleim verwandelt hat. Letzteren löse man hierauf in 300 Thln. destillirten Wassers, füge eine filtrirte Auflösung von 25 Thln. reinen Chlornatriums in 75 Thln. destillirten Wassers *) zu, koche die Mischung bis sich die Seife vollständig abgeschieden hat — ausgesalzen ist — und stelle die Masse schliesslich zum Erkalten bei Seite. Die erstarrte Seife hebe man alsdann von der darunter befindlichen Lauge — Unterlauge — ab, wasche dieselbe mit destillirtem Wasser ab und befreie sie durch Auspressen von eingeschlossener Unterlauge. Die so gewonnene Seife werde zerkleinert, an einem mässig warmen Orte getrocknet und schliesslich fein gepulvert.

Die aus 100 Thln. Provenceröl gewonnene Ausbeute an trockner Seife wird etwas mehr als 100 Thle. betragen.

Eigenschaften. Die nach vorstehenden Angaben bereitete Seife gehört zur Kategorie der Natronölseifen. Sie besteht daher im Wesentlichen aus ölsaurem Natrium, dem kleine Mengen von stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium beigemengt sind. Die medicinische Seife bildet ein weisses, nahezu geruchloses Pulver, welches in heissem Wasser und in Alkohol vollkommen klar löslich ist.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der medicinischen Seife ergiebt sich durch die feine Vertheilung, die weisse Farbe, den durchaus nicht ranzigen Geruch und die vollständige Löslichkeit in heissem Wasser und in Alkohol. Die Anwesenheit von unverseiftem Fette würde sich durch die trübe Löslichkeit der Seife in Wasser kundthun, ebenso würde dasselbe der Seife durch Schütteln mit Petroleumäther, worin die Seife so gut wie unlöslich ist, entzogen werden und beim Verdunsten dann zurückbleiben.

---

*) An Stelle des reinen Chlornatriums kann auch gewöhnliches Chlornatrium Verwendung finden, jedoch ist die Lösung desselben vor der Filtration zur Abscheidung des Magnesiums mit Sodalösung schwach alkalisch zu machen.

Metalle etc. 1 bis 2 g der zu prüfenden Seife werde in der zehnfachen Menge heissen Wassers gelöst, aus der Lösung durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure die Fettsäuren abgeschieden und letztere durch ein feuchtes Filter abfiltrirt. Das so gewonnene klare Filtrat werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, noch durch kohlensaures Natrium irgend wie verändert. Dasselbe hinterlasse beim Verdunsten einen trocknen, nur aus Chlornatrium bestehenden Rückstand.

Freies Alkali. Die Anwesenheit von freiem oder von kohlensaurem Alkali würde sich in der zu prüfenden Seife dadurch bemerkbar machen, dass die Lösung derselben mit Quecksilberchlorid einen gelben oder rothbraunen Niederschlag von Quecksilberoxyd, bezüglich von Quecksilberoxychlorid liefert, wogegen reine Seife nur einen ungefärbten Niederschlag von fettsaurem Quecksilberoxyd erzeugt (s. auch unter Hausseife).

Oelseife.

Sapo oleaceus, *sapo venetus*, *sapo hispanicus*,
venetianische Seife, Marseiller Seife.

Die sogenannte venetianische Seife, welche ebenso wie die medicinische Seife als eine Natronölseife zu charakterisiren ist, wird besonders in südlichen Gegenden, in denen der Oelbaum cultivirt wird, aus den schlechteren Sorten des Olivenöls fabricirt. Ursprünglich geschah die Fabrikation dieser Seife fast ausschliesslich in Marseille aus Olivenöl und Natronlauge, die aus natürlicher Soda bereitet wurde. Gegenwärtig geschieht die Darstellung der Oelseife unter Anwendung von gewöhnlicher, aus künstlicher Soda bereiteter Natronlauge auch an anderen Orten Frankreichs, wie Lyon, Toulon, Paris, sowie auch in Italien, Spanien und in anderen südlichen Ländern.

Findet die Darstellung der Oelseife nur aus Olivenöl statt, so gleicht dieselbe im Wesentlichen der medicinischen Seife, von der sie sich nur durch die geringere Sorgfalt, welche bei ihrer Bereitung zur Anwendung gelangt und durch einen etwas grösseren Gehalt an palmitinsaurem und an stearinsaurem Natrium unterscheidet. Häufig werden jedoch dem zu verseifenden Baumöle andere fette Oele zugesetzt, wie z. B. Baumwollensamenöl, Sesamöl, Cocosnussöl, Erdnussöl, Mohnöl, Leinöl etc., und ändern sich hierdurch natürlich die Zusammensetzung und die Eigenschaften der hieraus producirten Seife.

Prüfung. Die venetianische Seife bilde eine weisse oder grünlich-weisse, harte, trockne, geschmeidige Masse, welche weder eine schmierige, noch eine zähe Beschaffenheit zeigt. In warmem Wasser sei dieselbe vollkommen klar löslich, ebenso löse sie sich auch in erwärmtem Alkohol von 90 Proc. (1 : 20) vollständig oder bis auf einen sehr kleinen Rückstand (1 bis 2 Proc.) auf: fremde Beimengungen. Die so erhaltene alkoholische Seifenlösung gelatinire nicht beim Erkalten: Talg- oder Fettseife.

Der Wassergehalt der venetianischen Seife übersteige 20 Proc. nicht (über die Bestimmung desselben siehe unter Hausseife). Sie enthalte ferner kein unverseiftes Oel, keine Metalle und kein freies Alkali (vergl. *Sapo medicatus*).

Die venetianische Seife dient zur Darstellung von Seifenspiritus (1 Thl. Oelseife, 3 Thle. Alkohol, 2 Thle. Rosenwasser), von Seifenpflaster, sowie zum Waschen von Seidenzeug etc.

Hausseife.

Sapo domesticus, *Sapo sebacinus*, Talgseife, gewöhnliche Seife.

Zur Herstellung der gewöhnlichen Hausseife dienen fast ausschliesslich feste Fette, wie Talg, Schweinefett oder Gemische aus beiden. Wird die Verseifung dieser Fette durch Aetznatron bewirkt, so besteht die resultirende Seife im Wesentlichen aus stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium, gemischt mit kleineren Mengen von ölsaurem Natrium. Nicht selten findet jedoch die Verseifung des Fettes, behufs Darstellung von Hausseife, mit Kalilauge oder mit einem Gemische aus Kali- und Natronlauge und darauf folgendes Aussalzen mit Kochsalz statt. Da durch die Einwirkung des Chlornatriums auf die in letzterem Falle gebildete Kaliseife diese nur zum Theil in Natronseife übergeführt wird (vergl. oben), so besteht die auf diese Weise bereitete Seife aus einem Gemische der Kalium- und Natriumsalze der Stearinsäure, Palmitinsäure und in geringerer Menge der Oelsäure.

Darstellung. Zur Darstellung der Hausseife fügt man zu dem in einem geräumigen Kessel geschmolzenen Talg oder Fett allmälig unter Umrühren eine gleiche Gewichtsmenge einer circa 20procentigen Aetzlauge, bedeckt den Kessel mit einem Deckel und kocht alsdann die Masse unter zeitweiligem Umrühren, bis sie eine gleichmässige, durchsichtige, zusammenhängende, leimartige Beschaffenheit — die des Seifenleimes — angenommen hat. Um die Bildung des Seifenleimes zu fördern, lässt man zu der kochenden Masse noch zeitweilig kleine Mengen verdünnterer Aetzlauge, sogenannter Abrichtelauge, zufliessen.

Ist die vollständige Verseifung des Fettes erfolgt, so schreitet man zum Aussalzen der Seife. Letzteres besteht darin, dass man dem heissen Seifenleime Kochsalz zusetzt (auf 100 Thle. verseiftes Fett 15 bis 18 Thle. Kochsalz) und die Masse alsdann noch so lange im Sieden erhält, bis sich der Seifenleim in eine weisse, geronnene, griessartige Masse verwandelt hat, unter welcher sich eine vollkommen klare Flüssigkeit — die Unterlauge — befindet. Hat sich die Unterlauge in der Ruhe vollständig geklärt, so trennt man sie von der darauf schwimmenden Seife durch Abfliessenlassen.

Die weitere Behandlung der ausgesalzenen Seife richtet sich wesentlich nach der Beschaffenheit der Rohmaterialien und weiter nach dem Wassergehalte, den die fertige Seife besitzen soll. War der angewendete Talg etc. rein und die Verseifung eine vollständige, so kann die ausgesalzene Seife unmittelbar auf Kernseife, bezüglich geschliffene Seife verarbeitet werden. War der angewendete Talg dagegen unrein, muss die Seife daher zur Erzielung eines

gefälligeren Aussehens erst noch gereinigt werden, so löst man sie in ganz schwacher Natronlauge — Abrichtelauge —, salzt von Neuem aus, lässt die Unterlauge abermals ab und wiederholt diese Operationen so oft, bis die erforderliche Reinheit der Seife erzielt ist.

Je nach dem grösseren oder geringeren Wassergehalte der Hausseife und der dadurch bedingten verschiedenen äusseren Beschaffenheit unterscheidet man Kernseife, glatte oder geschliffene Seife und gefüllte Seife.

Die Kernseife wird erhalten, wenn man die ausgesalzene Seife nochmals in verdünnter Natronlauge löst und den so entstandenen Seifenleim dann unter Zusatz von etwas Kochsalz soweit einkocht, bis die Seife sich in eine gleichmässig geschmolzene, blasenfreie Masse verwandelt hat, in welcher nach dem Abheben von der kochsalzhaltigen Unterlauge und Erkalten feine Krystallfäden entstehen. Die kleinen Unreinigkeiten, welche in der Seife immer vorhanden sind, setzen sich hierbei in dem nicht krystallisirenden Theile der Kernseife ab und bilden hierdurch die natürliche Marmorirung derselben.

Eine gute Kernseife enthält nur 10 bis 15 Proc. Wasser.

Die glatte oder geschliffene Seife unterscheidet sich von der Kernseife durch einen grösseren Wassergehalt, sowie das Fehlen der krystallinischen Beschaffenheit und der natürlichen Marmorirung. Dieselbe entsteht entweder durch das sogenannte Schleifen der Kernseife, indem man den Wassergehalt der letzteren durch Sieden mit Wasser oder mit verdünnter Lauge erhöht und der Seife auf diese Weise die Fähigkeit benimmt, krystallinisch zu erstarren, oder dadurch, dass man die ausgesalzene Seife mit wenig verdünnter Lauge nur kurze Zeit sieden und alsdann die Masse in den Formen erstarren lässt.

Der Wassergehalt der geschliffenen Seifen schwankt zwischen 20 und 30 Procent.

Die gefüllte Seife, auch Eschweger Seife, Schweizer Seife oder künstliche Kernseife genannt, bildet in Folge ihres grossen Gehaltes an Wasser, Glycerin und Salzen die geringste Seifensorte des Handels. Die gefüllten Seifen werden dadurch erhalten, dass man den bei der Verseifung gebildeten Seifenleim nur so unvollkommen aussalzt, dass sich die Unterlauge nicht von der Seife trennt, sondern die ganze Masse zusammenbleibt, um nach dem Erstarren direct als Seife Verwendung zu finden — Leimseifen —.

Die gefüllte Seife enthält ausser dem Glycerin und den Salzen, welche sich in der nicht abgeschiedenen Unterlauge befinden, 40 bis 70 Procent Wasser.

Die Fähigkeit gefüllte Seifen zu liefern, welche trotz ihres hohen Wassergehaltes in ihrem Aeusseren hart und trocken erscheinen, besitzt besonders das Cocosnussöl. Die aus letzterem durch Verseifung mittelst starker Natronlauge bereitete Seife — Cocosnussölseife, Cocosnussölsodaseife — erhärtet schnell und bildet trotz hohen Wasser-

gehaltes eine äusserlich harte, durchscheinende, stark schäumende, weisse Masse. Da die Cocosnussölseife die Fähigkeit besitzt ihre wasserbindende Kraft auch auf andere Seifen zu übertragen, so pflegt man gegenwärtig das Cocosnussöl nur selten rein zu verseifen, sondern dasselbe gemengt mit anderen Fetten oder fetten Oelen, wie z. B. Talg, Palmöl etc., zur Verseifung zu bringen. Wendet man zur Verseifung derartig mit Cocosnussöl gemischter Fette concentrirte Natronlauge an, so erfolgt die Seifenlösung bei fleissigem Umrühren schon weit unter 100° (Seife auf kaltem Wege bereitet).

Prüfung. Der Werth oder Unwerth der Hausseife lässt sich kaum nach der äusseren Beschaffenheit und der Härte derselben beurtheilen, da häufig gefüllte Seifen äusserlich dorartig hergestellt werden, dass sie von normalen Seifen durch das Aeussere kaum unterschieden werden können. Etwas mehr Anhalt bietet schon das Verhalten, welches die zu beurtheilende Seife bei ihrer Anwendung zum Waschen zeigt. Eine gute Kernseife giebt beim Waschen nur spärlich von ihrer Masse an den zu reinigenden Gegenstand ab und ist daher ein wiederholtes Reiben damit erforderlich, ehe derselbe soviel Seife aufgenommen hat, als zur Wegnahme des Schmutzes nöthig ist. Stark wasserhaltige Seifen und noch mehr solche, welche Lauge, Glycerin und Salze einschliessen, vermindern sich beim Gebrauche sehr schnell, indem sie weich werden und in Folge dessen an die zu reinigenden Gegenstände viel mehr abgeben, als zur Entfernung der anhaftenden Unreinigkeiten erforderlich ist.

Gute Hausseife erleide ferner bei längerer Aufbewahrung keine wesentliche Verminderung ihres Gewichtes und Volumes, ebenso wenig bekleide sich die Oberfläche derselben mit Auswitterungen von Soda, Kochsalz etc.

Für die weitere Beurtheilung der Hausseife ist besonders die Bestimmung des Wassergehaltes und die der Fettsäuren von Wichtigkeit.

Wassergehalt. Zur Ermittelung des Wassergehaltes der Hausseife entnehme man dem Inneren derselben ein grösseres Stück als Durchschnittsprobe, verwandle es durch Schaben in möglichst dünne Lamellen, wäge von letzteren 5 bis 10 g genau in einem verschliessbaren Gefässe ab, trockne bei 100° im Wasserbade oder besser im Trockenschranke (siehe I. anorgan. Thl., Fig. 53, S. 110) bis zum constanten Gewichte und wäge nach dem Erkalten im Exsiccator.

Frische, lufttrockne, gewöhnliche Hausseife verliere bei 100° nicht mehr als 20 Proc., gute Kernseife nicht mehr als 10 bis 15 Proc. Wasser.

Fettsäurebestimmung. Zur Bestimmung des Gehaltes an Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure) übergiesse man in einem Becherglase 10 g einer zerkleinerten Durchschnittsprobe der zu prüfenden Seife mit 10 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 40 g Wasser, und koche mit aufgelegtem Uhrglase so lange, bis die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Fettschicht vollkommen klar geworden ist. Hierauf füge man zu der geschmolzenen Masse 5 g reines trocknes Wachs, erhitze, bis letzteres sich mit den Fettsäuren vollkommen gemischt hat, und lasse alsdann erkalten. Die erstarrte Fettscheibe ist sodann von der wässerigen Flüssigkeit abzuheben und nach dem Abspülen mit Wasser und Abtrocknen mit Fliesspapier, schliesslich zu wägen. Das Gewicht der Fettscheibe minus 5 g ist dann gleich dem der Fettsäuren, welche in der geprüften Seife vorhanden waren.

Ein vollständigeres Trocknen der Fettscheibe lässt sich leicht auch dadurch

erreichen, dass man dieselbe in einem gewogenen Becherglase so lange im Wasserbade schmilzt, bis die Masse vollkommen klar geworden ist.

Eine normale Natronseife mit 10 Proc. Wassergehalt enthält circa 82 bis 83 Proc. Fettsäuren *), eine solche mit 15 Proc. Wassergehalt circa 77 bis 78 Proc. und eine solche mit 20 Proc. Wassergehalt circa 72 bis 73 Proc. Seifen, welche aus einem Gemische von Kali- und Natronseife bestehen, liefern eine etwas geringere Menge an Fettsäuren.

Da die aus der Seife abgeschiedenen reinen Fettsäuren sich in der Consistenz nur wenig von den zur Verseifung angewendeten Fetten unterscheiden, so lässt sich aus der Beschaffenheit und dem Schmelzpunkte derselben leicht ein Schluss auf die Natur des Fettes (ob starres oder flüssiges Fett) ziehen, welches die betreffende Seife geliefert hat. Die Bestimmung des Schmelzpunktes der abgeschiedenen Fettsäuren geschieht in der Weise, wie dieselbe im I. anorgan. Thl., S. 18, erörtert wurde. Zu diesem Behufe sauge man in ein unten offenes Capillarrohr eine kleine Menge der geschmolzenen Fettsäuren ein, lasse erkalten und bestimme den Schmelzpunkt in einem mit Wasser gefüllten Becherglase (siehe dort).

Harzseife. Zum Nachweise einer Beimengung von Harzseife koche man die aus der zu prüfenden Seife abgeschiedenen, nicht mit Wachs versetzten Fettsäuren mit Alkohol von 60 Proc. aus, lasse die erzielte Lösung an einem kühlen Orte einige Zeit stehen, giesse die klare Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Fettsäuren ab, und verdunste dieselbe. Bei Anwesenheit von Harzseife verbleibt hierbei ein mehr oder minder reichlicher Rückstand von harziger Beschaffenheit, auf welchen Salpetersäure in der Wärme lebhaft einwirkt, unter Bildung einer Flüssigkeit, die durch Uebersättigung mit Ammoniak sich intensiv braunroth färbt.

Art des Alkali. Die Erkennung des in der zu prüfenden Seife enthaltenen Alkalis geschieht durch qualitative Prüfung der sauren, von den abgeschiedenen Fettsäuren getrennten Flüssigkeit.

Kieselsäure, Kreide, Gyps, Schwerspath, Kochsalz, Soda etc. bleiben ungelöst bei der Behandlung der zu untersuchenden Seife mit erwärmtem Alkohol. Eine Beimengung von Wasserglas lässt sich leicht in der Seife erkennen, wenn man aus der erwärmten wässerigen Lösung derselben die Fettsäuren mittelst verdünnter Schwefelsäure abscheidet (s. oben). In letzterem Falle scheidet sich die Kieselsäure als gallertartige Masse am Boden des zur Zersetzung benutzten Gefässes ab.

Glycerin. Bei unvollständigem Aussalzen enthält die Seife, namentlich die sogenannte gefüllte Seife, stets wechselnde Mengen von Glycerin. Zum Nachweise desselben neutralisire man die von den abgeschiedenen Fettsäuren befreite Flüssigkeit (s. unter Fettsäurebestimmung) mit Sodalösung, verdampfe sie im Wasserbade zur Trockne und extrahire den Verdampfungsrückstand mit einem Gemische aus 1 Thle. Aether und 2 Thln. Alkohol. Verdampft man letztere Lösung, so verbleibt das Glycerin als syrupartige, süssschmeckende Flüssigkeit, deren Menge durch Trocknen bei 100° und Wägen leicht ermittelt werden kann.

---

*) Diese Zahlenwerthe beziehen sich auf die Fettsäuren selbst, d. h. Stearinsäure: $C^{18}H^{36}O^{2}$, + Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^{2}$, + Oelsäure: $C^{18}H^{34}O^{2}$, und nicht auf Fettsäureanhydride. Wollte man die Fettsäuremenge in Gestalt von Säureanhydriden ausdrücken, wie es bei vollständigen Seifenanalysen der Fall zu sein pflegt, so ziehe man von den für die Säuren selbst gefundenen Werthen 3 Procent ab.

Freies und kohlensaures Alkali. Zum Nachweise von freiem und kohlensaurem Alkali betupfe man den frischen Querschnitt der Seife mit einer Lösung von Quecksilberchlorid oder besser noch mit einer solchen von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Im ersteren Falle tritt bei Gegenwart von freiem oder kohlensaurem Alkali ein mehr oder minder rothbrauner Fleck von Quecksilberoxychlorid auf, im letzteren Falle ein grauer oder grauschwarzer von Quecksilberoxydul. Ueber die quantitative Bestimmung des freien und kohlensauren Alkalis siehe unter Schmierseife.

Unverseiftes Fett. Das Vorhandensein von unverseiftem Fett giebt sich in der Seife meist schon zu erkennen durch die fettige Beschaffenheit derselben und durch die Schwierigkeit davon eine klare Lösung in warmem Wasser zu erzielen. Schüttelt man ferner die bei 100⁰ getrocknete und zerkleinerte Seife mit Petroleumäther, so wird durch letzteren das unverseifte Fett entzogen, während die Seife darin nahezu unlöslich ist.

Stearinseife.

Sapo stearinicus, sapo sebacinus purus, natrium stearinicum,
reine Talgseife.

Darstellung. 100 Thle. zerkleinerter käuflicher Stearinsäure trage man unter Umrühren in eine filtrirte heisse Lösung von 54 Thln. krystallisirten kohlensauren Natriums in 200 Thle. Wasser ein, und erhitze bis ein vollständig gleichmässiger, durchsichtiger Seifenleim entstanden ist. Letzteren versetze man mit einer heissen, filtrirten Lösung von 25 Thln. Kochsalz und 5 Thln. Soda, koche bis sich die Seife von der Unterlauge vollkommen geschieden hat und lasse dann erkalten. Die erstarrte Seife werde hierauf abgehoben, mit Wasser abgewaschen, gepresst, getrocknet und gepulvert.

Die auf diese Weise dargestellte Seife besteht aus einem Gemische von stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium. Sie findet Verwendung zu arzneilichen Zwecken und zur Darstellung der unlöslichen Metallseifen.

Butterseife.

Sapo butyrinus.

Zur Darstellung von Butterseife, welche bisweilen zu arzneilichen Zwecken und zur Bereitung von Opodeldoc dient, befreie man die Kuhbutter zunächst von beigemengtem Kochsalz, Casein etc., indem man sie im geschmolzenen Zustande absetzen lässt, das klare Fett abgiesst und den letzten Rest an einem warmen Orte durch ein trocknes Filter filtrirt, oder indem man die Butter mit einer heissen, verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium schüttelt, die Mischung an einem warmen Orte bis zur vollständigen Klärung bei Seite stellt und alsdann das Butterfett nach dem Erkalten von der Flüssigkeit abhebt. Die Verseifung des derartig gereinigten Butterfettes werde in gleicher Weise ausgeführt, wie die des Olivenöls, behufs Darstellung von *Sapo medicatus* (siehe dort). Auf 100 Thle. gereinigtes Butterfett wende man jedoch anstatt 60 Thln. Natronlauge vom specif. Gewichte 1,330 bis 1,334, 65 Thle. Lauge der gleichen Concentration an.

Die Butterseife gleicht in ihrer Zusammensetzung im Wesentlichen einer aus Schweinefett bereiteten Hausseife. Ausser stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Natrium enthält dieselbe sehr kleine Mengen von den Natriumsalzen der Arachinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und Caprinsäure. Die bei der Verseifung der Butter gebildeten Natriumsalze der Buttersäure, Capronsäure und Caprylsäure verbleiben in der Unterlauge.

Toilettenseife.

Die Herstellung der sogenannten Toilettenseife geschieht in einer ähnlichen Weise wie die der Hausseife oder der Oelseife. Um dieser Seife jedoch ein dem Auge gefälliges Aussehen in der Masse, in der Farbe und in dem Geruche zu geben, ist man bemüht, aus reineren Materialien ein möglichst neutrales, weder freies Alkali, noch unverseiftes Fett enthaltendes Product darzustellen, welches alsdann mehr oder minder stark gefärbt und mit ätherischen Oelen oder Essenzen versetzt wird.

Die Toilettenseifen gehören stets zur Kategorie der geschliffenen oder der gefüllten Seifen, sie enthalten in Folge dessen immer einen sehr beträchtlichen Wassergehalt.

Häufig geschieht die Bereitung der Toilettenseifen auf sogenanntem kalten Wege (s. S. 333), indem Gemische aus Cocosnussöl mit anderen Fetten hierbei zur Verseifung gelangen. Da es jedoch sehr schwierig ist, auf diese Weise eine neutrale, von überschüssigem Alkali vollständig freie Seife zu gewinnen, so enthalten derartige Seifen sehr häufig neben hohem Wassergehalt auch noch ätzendes oder kohlensaures Alkali, eine Beimengung, welche bei längerem Gebrauche die Haut spröde und rissig macht (über die Prüfung hierauf siehe unter Hausseife).

Die transparenten oder durchscheinenden Seifen werden dargestellt durch Lösen von gut ausgetrockneter, zerkleinerter Talgseife in etwa dem gleichen Gewichte Alkohol, Ausgiessen der durch Absetzenlassen geklärten Masse in Formen und Eintrocknenlassen während mehrerer Wochen. Die vorzugsweise im transparenten Zustande hergestellte Glycerinseife wird gewonnen durch Lösen von gewöhnlicher Seife in einer gleichen Gewichtsmenge Glycerin, unter Anwendung von Wärme. Die auf diese Weise gewonnene Seifenlösung wird nach dem Absetzen in Formen gegossen, worin sie nach Verlauf mehrerer Wochen erstarrt. In ähnlicher Weise, wie man die geschmolzene Seife oder den Seifenleim mit Farbstoffen und ätherischen Oelen versetzt, kann man dieselben auch mit anderen Stoffen, wie Schwefel, Tannin, Bimsstein, Theer etc., vermischen und so Seifen herstellen, welche vermöge des Gehaltes an diesen Stoffen medicinische Verwendung finden.

Oelsäureseife.

Oleinseife, Elainseife, Elaidinseife.

Zur Darstellung der Oelsäureseife, welche im Wesentlichen aus ölsaurem Natrium und kleinen Mengen von stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium besteht, benutzt man die rohe Oelsäure, die bei der Stearinkerzenfabrikation (s. S. 323) in grosser Menge als Nebenproduct gewonnen wird. Die rohe Oel-

säure wird durch Erwärmen mit Natronlauge, seltener mit kohlensaurem Natrium in Seife verwandelt und letztere alsdann durch starke Lauge oder durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden.

Häufig macht man der rohen Oelsäure vor der Verseifung einen Zusatz von Harz oder von Palmöl, um der Seife hierdurch eine angenehm gelbe Farbe zu geben.

Die Oelsäureseife enthält gewöhnlich 20 Proc. Wasser und 68 bis 70 Proc. Fettsäuren.

Harztalgseife, Harzpalmölseife.
Harzseife.

Das Fichtenharz und das Colophonium verbinden sich vermöge ihres Gehaltes an Harzsäuren (Sylvinsäure, Pimarsäure etc.) in der Siedehitze, leichter als die Fette, mit Kalium- und Natriumhydroxyd zu seifenartigen Verbindungen — Harzseifen —. Letztere lösen sich in Wasser zu schäumenden Flüssigkeiten, aus denen die Seife durch kohlensaures Natrium oder durch Kochsalz als weiche, schleimige, braune Masse wieder abgeschieden werden kann.

Wegen ihrer schmierigen Beschaffenheit und ihrer hygroskopischen Eigenschaften ist die Harzseife nicht direct als Seife verwendbar. Mischt man dagegen die Harzseife in einem gewissen Verhältnisse mit Talgseife oder Palmölseife, so resultirt ein vollkommen hartes, gelbes, zum Waschen sehr geeignetes Product, die sogenannte Harztalgseife, bezüglich Harzpalmölseife oder Harzkernseife.

Zur Darstellung der Harztalgseife oder Harzpalmölseife verseift man Talg oder Palmöl oder ein Gemisch aus beiden in der gewöhnlichen Weise mit Natronlauge und mischt alsdann der fertigen, heissen Seife eine entsprechende Menge von Harzseife zu, welche gesondert durch Verseifung von Colophonium oder gewöhnlichem Fichtenharze mit Kali- oder Natronlauge bereitet wird.

Die Harztalg- und die Harzpalmölseifen, zu deren Darstellung auch häufig das aus den Wollwaschwässern gewonnene Wollfett Verwendung findet, enthalten gewöhnlich 20 bis 22 Proc. Wasser und 66 bis 70 Proc. Fettsäuren + Harz.

Schmierseife.
Sapo viridis, *sapo niger*, *sapo kalinus*, grüne Seife, schwarze Seife, Kaliseife.

Wie schon bereits oben erörtert, zeichnen sich die Kaliseifen im Gegensatze zu den stets consistenten Natronseifen, durch eine schmierige, weiche, hygroskopische Beschaffenheit aus, welche auch bei vollständiger Austrocknung nicht ganz verloren geht. Man bezeichnet daher die Kaliseifen, welche gewöhnlich nur aus sehr unreinen flüssigen Fetten dar-

gestellt zu werden pflegen, mit dem gemeinsamen Namen „Schmierseifen“.

Zur Darstellung der Schmierseife kocht man die betreffenden flüssigen Fette mit einer entsprechenden Menge Kalilauge, bis ein klarer Seifenleim von der gewünschten Consistenz resultirt.

Die Schmierseife enthält ausser den Kaliumsalzen der Fettsäuren, welche in den verseiften Fetten enthalten sind, überschüssiges kaustisches und kohlensaures Kalium, ferner Glycerin und Wasser. Ein Aussalzen der Schmierseife ist nicht ausführbar, da hierbei die weiche Kaliseife sich in harte Natronseife verwandeln würde.

Nicht selten wird bei der Bereitung der Schmierseife ein Theil des zur Verseifung angewendeten Aetzkalis durch Aetznatron ersetzt. Zuweilen giebt man auch der Schmierseife ein sogenanntes Korn — Talgkornschmierseife —, indem man dem zu verseifenden flüssigen Fette einen kleinen Talgzusatz macht. Die Seife behält trotzdem ihre weiche Beschaffenheit, enthält aber kleinkörnige, krystallinische Ausscheidungen, vermuthlich der Kaliumsalze der Stearinsäure und Palmitinsäure. Diese krystallinischen Ausscheidungen der Schmierseife werden bisweilen auch künstlich dadurch erzeugt, dass man derselben etwas Kalkseife, auch granulirte Schlämmkreide etc. zusetzt.

Zur Darstellung der Schmierseife diente früher hauptsächlich das Hanföl und wurde die hieraus gewonnene Seife, welche sich in Folge eines Gehaltes an Chlorophyll durch eine schön grüne Farbe auszeichnete, als grüne Seife oder *Sapo viridis* in den Handel gebracht. Gegenwärtig dient ausser Hanföl, besonders Baumwollensamenöl, Leinöl, Rüböl, Fischthran und andere billige fette Oele und deren Rückstände zur Bereitung der Schmierseife. Die hieraus gewonnene Schmierseife besitzt mehr oder minder gelbbraune, zuweilen auch braunschwarze Farbe und einen eigenartigen, häufig unangenehmen Geruch. Zuweilen wird der Schmierseife durch Zusatz von gerbsaurem Eisen, von Eisenvitriol und Campechenholzextract, von Indigcarmin etc. eine künstliche schwarze oder grüne Farbe ertheilt.

Prüfung. Die zu arzneilichen Zwecken verwendete Schmierseife besitze keinen unangenehmen Geruch, löse sich in 5 Thln. warmen Wassers ziemlich klar auf und hinterlasse beim Lösen in 5 Thln. warmen Alkohols einen 2 bis 3 Proc. nicht übersteigenden Rückstand.

Wassergehalt. Der Wassergehalt der Schmierseife betrage höchstens 45 Proc. Zur Bestimmung des Wassergehaltes trockne man 5 g einer Durchschnittsprobe der zu prüfenden Seife mit 5 g trocknen Sandes oder Bimssteinpulvers in einem Tiegel bei 100° bis zum constanten Gewichte, und wäge nach dem Erkalten im Exsiccator.

Die Menge der Fettsäuren beträgt in guter Schmierseife 40 bis 45 Proc. Ueber die Bestimmung derselben siehe S. 333 u. f., ebenso über die Ermittelung von Harz, Wasserglas und unverseiftem Fett.

Zur Bestimmung des vorhandenen kaustischen und kohlensauren Alkalis löse man 10 g einer Durchschnittsprobe der zu prüfenden Schmier-

seife in 50 g warmen Wassers, füge zu der Lösung etwa 10 g reinen Chlornatriums und erwärme so lange, bis sich die Seife vollkommen abgeschieden hat. Die so erzielte kochsalzhaltige Lösung werde alsdann von der ausgeschiedenen Seife getrennt, letztere mit etwas gesättigter Kochsalzlösung abgespült und schliesslich in der gesammten kochsalzhaltigen Flüssigkeit das Alkali mittelst Normal-Schwefelsäure bestimmt (vgl. I. anorgan. Thl., S. 460 u. f.). Die Berechnung des Alkalis kann in Gestalt von K^2CO^3 oder von KOH geschehen.

Natrongehalt. Ein grösserer Gehalt an Natronseife macht sich in der Schmierseife schon durch eine festere Consistenz bemerkbar. Zum qualitativen Nachweise des Natrongehaltes versetze man eine Lösung von 5,0 Schmierseife in 25 g Wasser mit 2 bis 3 g Weinsäure, koche die Mischung so lange, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben, filtrire die wässerige Flüssigkeit durch ein feuchtes Filter ab, dampfe sie ein bis auf etwa 8 bis 10 g und versetze dieselbe mit einem gleichen Volume absoluten Alkohols. Nach zwölfstündigem Stehen filtrire man die alkoholische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Weinstein ab, verdampfe dieselbe zur Trockne und glühe den Rückstand, bis alle Kohle verbrannt ist. Bei reiner Kaliseife verbleibt hierbei nur ein kaum bemerkbarer, aus kohlensaurem Natrium bestehender Rückstand.

Weisse Schmierseife.

Sapo mollis albus, sapo kalinus albus.

Da die käufliche Schmierseife meist einen widerlichen Geruch besitzt, so ist sie nur wenig zum arzneilichen Gebrauche geeignet. Es empfiehlt sich daher zu diesem Zwecke die Schmierseife im pharmaceutischen Laboratorium selbst zu bereiten.

Zur Darstellung weisser Schmierseife füge man zu 100 Thln. im Dampfbade geschmolzenen Schweinefettes allmälig 60 Thle. Kalilauge vom specif. Gewichte 1,330 bis 1,334, welche zuvor mit 40 Thln. Wasser verdünnt ist, und erhitze unter zeitweiligem Umrühren, bis sich die Masse in einen homogenen, durchsichtigen Seifenleim verwandelt hat. Die erkaltete Masse werde in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Wasserglasseife.

Als Wasserglasseife bezeichnet man eine aus Cocosnussöl oder aus einem Gemische von letzterem mit Palmöl, meist auf kaltem Wege (s. oben) bereitete Seife, welche mit 25 bis 40 Proc. einer concentrirten Lösung von kieselsäurereichem Wasserglase vom specif. Gewichte 1,31 bis 1,32 versetzt ist.

Derartige Seifen enthalten 9 bis 10 Proc. Kieselsäure, 30 bis 40 Proc. Wasser und 44 bis 48 Proc. Fettsäuren.

Die sogenannte Wasserglascomposition, welche eine weiche, gallertartige, weisse Masse bildet, besteht aus einem glycerinhaltigen Gemische von wenig Oelseife mit viel concentrirter Wasserglaslösung. Dieselbe wird nach Meidinger bereitet durch Zusatz von 3 Proc. Glycerin und 12 Proc. Fettsäuren zu concentrirter Natronwasserglaslösung.

Opodeldok.

Linimentum saponato-camphoratum.

Mit dem Namen Opodeldok bezeichnet man eine gelatinirte alkoholische Lösung eines Gemisches aus Talg- und Oelseife, in welcher vor dem Erkalten Kampher, Thymianöl, Rosmarinöl und Salmiakgeist aufgelöst worden sind.

Die reine, im Wesentlichen aus stearinsaurem Natrium bestehende Talgseife, eignet sich zur Herstellung des Opodeldoks nicht, weil bei der Aufbewahrung sich ein Theil des Natriumstearats in Gestalt von harten Körnchen ausscheidet (vergl. S. 328). Letztere Ausscheidung findet in noch höherem Maasse statt, wenn man zur Darstellung des Opodeldoks eine heisse alkoholische Stearinsäurelösung mit Soda neutralisirt; sie wird dagegen vermindert oder meist ganz aufgehoben, wenn zu diesem Zwecke ein Gemisch aus 2 Thln. guter Hausseife und 1 Thl. Oelseife (*Sapo venetus*) oder Butterseife verwendet wurde.

Liniment.

Linimentum ammoniatum, *linimentum volatile*, flüchtiges Liniment.

Mit dem Namen Liniment bezeichnet man ein dickflüssiges, weisses, emulsionsartiges Gemisch aus 4 Thln. Provenceröl und 1 Thl. Salmiakgeist. Im frisch bereiteten Zustande enthält das Liniment das Oel nur in emulsionsartiger Vertheilung, nicht in Gestalt von Ammoniakseife. Letztere entsteht aus einem Theile des fetten Oeles erst bei längerer Aufbewahrung und wird in Folge dessen das Liniment dickflüssiger.

Die Ammoniumsalze der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure, die sogenannten Ammoniakseifen, zeichnen sich durch eine nur geringe Beständigkeit aus, indem sie schon bei der Aufbewahrung an der Luft, unter Abgabe von Ammoniak eine Zersetzung erleiden.

Auch verdünnte Kalilauge und Natronlauge, ferner auch Kalkwasser besitzen die Eigenschaft, fettes Oel, wie z. B. Olivenöl, Mohnöl, Leinöl etc., in Linimente zu verwandeln. Diese emulsionsartigen Gemische erleiden jedoch, ebenso wie zuweilen auch das Ammoniakliniment, bei der Aufbewahrung allmälig wieder eine Trennung, indem sich das Oel an der Oberfläche des Gemisches langsam als trübe Schicht wieder ausscheidet.

Unlösliche Seifen.

Wie bereits erwähnt, sind nur die Alkalisalze der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure in Wasser löslich, wogegen die übrigen Metallsalze dieser

Säuren darin unlöslich sind. Letztere bezeichnet man daher im Gegensatze zu den ersteren als unlösliche Seifen. Diese unlöslichen Seifen werden erhalten theils durch Fällung einer wässerigen oder verdünnt-alkoholischen Kali- oder Natronseifenlösung (1 : 10) mit den wässerigen Lösungen eines Salzes der betreffenden Metalle (1 : 10) — so z. B. die Calcium-, Baryum-, Strontium-, Magnesium-, Zink-, Eisen-, Mangan-, Aluminium-, Kupfer-, Quecksilber-, Silberseife —, theils durch directe Einwirkung der betreffenden Metalloxyde auf die Fette bei Gegenwart von Wasser oder auf rohe Oelsäure —, so z. B. die Zink- und Bleiseife —. Die durch Fällung bereiteten unlöslichen Seifen bilden amorphe, zerreibliche, in Wasser und in Alkohol unlösliche Massen, während die nach der letzteren Art dargestellten meist mehr klebrige, pflasterartige Beschaffenheit besitzen und daher gewöhnlich als Pflaster bezeichnet werden.

Die unlöslichen Seifen finden zum Theil technische Verwendung.

Pflaster.

Mit dem Namen Pflaster im engeren Sinne bezeichnet man besonders die Bleisalze der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure. Dieselben bilden amorphe, undurchsichtige, plastische Massen, welche in der Kälte spröde sind, bei gewöhnlicher Temperatur sich jedoch in der Hand kneten lassen. Erhitzt, schmelzen die Pflaster zwischen 80 und 120° C. ohne Zersetzung zu vollkommen klaren Flüssigkeiten, welche beim Erkalten wieder in eine amorphe Masse übergehen.

Die Consistenz des Bleipflasters ist eine verschiedene, je nachdem in demselben die Bleisalze der Stearin- und Palmitinsäure oder die der Oelsäure überwiegen. Da die Bleisalze der Stearin- und Palmitinsäure für den arzneilichen Gebrauch als Pflaster eine etwas zu grosse Härte und Sprödigkeit besitzen, so pflegt nur ein Gemisch dieser Verbindungen mit ölsaurem Blei, welches eine geringere Härte, aber grössere Geschmeidigkeit und Klebkraft besitzt, zur praktischen Anwendung zu kommen.

Die Darstellung des Bleipflasters geschieht durch Erhitzen eines Gemisches der betreffenden Fette mit fein vertheiltem, mit Wasser angeriebenem Bleioxyd. Die Beendigung der Pflasterbildung macht sich einestheils durch die weisse Farbe der Masse bemerkbar, anderentheils aber auch dadurch, dass eine herausgenommene Probe beim Kneten im Wasser eine normale pflasterartige Beschaffenheit zeigt. Die Pflasterbildung vollzieht sich bereits bei der Wärme des Wasserbades, schneller geht dieselbe von Statten, wenn das Fett und Bleioxyd, unter fortwährendem Rühren, bei Gegenwart einer genügenden Wassermenge, auf freiem Feuer erhitzt werden. Die Bildung des Bleipflasters ist auf nachstehende Gleichungen zurückzuführen:

$$2\,[C^3H^5(O\,.\,C^{18}H^{35}O)^3] + 3\,PbO + 3\,H^2O$$
Tristearin (1780) + Bleioxyd (669) + Wasser (54)

$$= 2\,C^3H^5(OH)^3 + 3\,[(C^{18}H^{35}O^2)^2Pb]$$
Glycerin + Stearins. Blei (2319)

$$2\,[C^3H^5(O\,.\,C^{16}H^{31}O)^3] + 3\,PbO + 3\,H^2O$$
Tripalmitin (1612) + Bleioxyd (669) + Wasser (54)

$$= 2\,C^3H^5(OH)^3 + 3\,[(C^{16}H^{31}O^2)^2Pb]$$
Glycerin + Palmitins. Blei (2151)

$$2\,[C^3H^5(O\,.\,C^{18}H^{33}O)^3] + 3\,PbO + 3\,H^2O$$
Triolein (1768) + Bleioxyd (669) + Wasser (54)

$$= 2\,C^3H^5(OH)^3 + 3\,[(C^{18}H^{33}O^2)^2Pb]$$
Glycerin + Oelsaures Blei (2307)

Zur Darstellung von Bleipflaster findet gewöhnlich ein Gemisch gleicher Theile Schweinefett und Olivenöl Verwendung. Das Schweinefett besteht nahezu aus gleichen Theilen Tristearin (890), Tripalmitin (806) und Triolein (884), sein Moleculargewicht beträgt daher annähernd 860; die geringeren Qualitäten des Olivenöls enthalten durchschnittlich 2 Thle. Triolein (2×884) und 1 Thl. festen, im Wesentlichen aus Tripalmitin bestehenden Fettes (806), das Moleculargewicht des gewöhnlichen Olivenöls (858) ist daher annähernd das gleiche, wie das des Schweinefettes. Da nun nach obigen Gleichungen 2 Molecüle Fett zur Pflasterbildung je 3 Molecüle Bleioxyd und Wasser erfordern, so werden 100 Thle. eines Gemisches gleicher Theile Schweinefett und Olivenöl hierzu annähernd 39 Thle. Bleioxyd und 3,2 Thle. Wasser bedürfen:

$$(860 + 858) : 669 = 100 : x; \quad x = 38{,}94$$
$$(860 + 858) : 54 = 100 : x; \quad x = 3{,}14$$

Da das Mengenverhältniss der Einzelbestandtheile in den natürlichen Fetten kein constantes ist, so lassen die Pharmacopoeen zur Darstellung von Bleipflaster nicht die zur Bildung von neutralem fettsaurem Blei erforderliche Menge Bleioxyd anwenden, sondern einen Ueberschuss an letzterem — die Pharm. germ. schreibt z. B. gleiche Theile Schweinefett, Olivenöl und Bleioxyd vor —. In Folge dieses Ueberschusses an angewendetem Bleioxyd enthält das Bleipflaster nicht die obigen neutralen Bleisalze der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure, sondern basische Bleisalze derselben, d. h. obige Neutralsalze verbunden mit Bleioxyd, bezüglich Bleihydroxyd.

Bleipflaster.

Emplastrum lithargyri simplex, emplastrum plumbi simplex, emplastrum diachylon simplex.

Geschichtliches. Die Herstellung von Pflastern durch Kochen von Fetten mit Bleioxyd war schon im Alterthume bekannt, jedoch geschah dieselbe meist nach umständlichen und langwierigen Verfahren, häufig unter Zusatz von Stoffen, welche mit der Bildung des Pflasters durchaus nichts zu thun hatten. In rationellerer Weise findet die Darstellung der Pflaster erst statt, seitdem durch die Untersuchungen Chevreul's (1823) die Natur der Fette und der bei der Pflasterbildung vorgehende Process bekannt geworden ist.

Darstellung. In einem geräumigen, das 6- bis 8fache des angewendeten Fettgemisches fassenden kupfernen Kessel erhitze man je 100 Thle. Schweinefett und Olivenöl auf freiem Feuer auf etwa 90 bis 100°, und trage allmälig, unter fortwährendem Umrühren, 100 Thle. frisch gesiebter, von Kohlensäure, Mennige und metallischem Blei möglichst freier Bleiglätte, welche mit Wasser zu einem gleichmässigen Breie angerieben ist, ein. Ist alle Bleiglätte eingetragen, so koche man die Masse unter stetem Umrühren und unter Vermeidung des Anbrennens (durch zeitweiligen Zusatz kleiner Mengen heissen Wassers) und Uebersteigens so lange, bis dieselbe weiss geworden und eine herausgenommene Probe beim Kneten in kaltem Wasser nicht mehr schmierige, sondern pflasterartige Beschaffenheit zeigt. Ist dieser Punkt erreicht, so füge man zu der noch heissen Pflastermasse eine grössere Menge heissen Wassers, rühre die Masse tüchtig durch, knete alsdann, zur vollständigen Entfernung des Glycerins, das halb erkaltete Pflaster noch mit Wasser aus, und forme es schliesslich durch Ausrollen in Stangen.

Das fertige Bleipflaster bildet eine weisse oder gelblich-weisse, zähe Masse, welche beim Aufbewahren an Härte zunimmt. In Wasser und in Alkohol ist das Bleipflaster nicht löslich; von Aether wird es nur theilweise gelöst, indem letzterer nur das ölsaure Blei aufnimmt. In erwärmtem Terpentinöl und in anderen ätherischen Oelen löst sich das Bleipflaster leicht zu einer etwas trüben Flüssigkeit auf.

In der Kälte ist das Bleipflaster spröde und zerreiblich, durch die Wärme der Hand nimmt es jedoch bereits eine zähe und knetbare Beschaffenheit an. Schon unter 100° verflüssigt es sich zu einem trüben Liquidum, welches erst beim Erwärmen über 100° sich allmälig klärt.

Prüfung. Das Bleipflaster sei im frisch bereiteten Zustande von weisser, nach längerer Aufbewahrung von gelblich-weisser Farbe. Dasselbe besitze eine zähe, durchaus nicht schmierige oder fettige Beschaffenheit, ebenso nur einen schwachen, eigenartigen, keineswegs aber ranzigen Geruch.

Das Bleipflaster enthalte ferner weder unverbundenes Bleioxyd, noch kohlensaures Blei, noch metallisches Blei. Diese Verunreinigungen setzen sich allmälig ab, wenn man eine Probe des zu prüfenden Bleipflasters längere Zeit im geschmolzenen Zustande erhält, oder dasselbe in erwärmtem Terpentinöl löst.

Bleiweisspflaster.

Emplastrum cerussae, *emplastrum album coctum*, Froschlaichpflaster.

Darstellung. 100 Thle. Olivenöl werden in einem geräumigen kupfernen Kessel zunächst mit 40 Thln. guter Bleiglätte und etwas Wasser (vergl. Bleipflaster), unter stetem Umrühren, auf freiem Feuer so lange gekocht, bis die Masse nahezu weiss geworden ist, alsdann füge man noch 72 Thle. fein gepulverten, frisch gesiebten Bleiweisses zu und setze das Kochen, bei Gegenwart einer genügenden, das Anbrennen verhütenden Wassermenge noch bis zur Pflasterconsistenz fort.

Wie oben erörtert, erfordern 2 × 858 Thle. Olivenöl 669 Thle. Bleiglätte zur Pflasterbildung, oder 100 Thle. Olivenöl 38,9 Thle. Bleiglätte, es werden somit bei normaler Beschaffenheit des angewendeten Olivenöles die vorgeschriebenen 40 Thle. Bleioxyd schon ausreichen, um neutrales fettsaures Blei zu bilden. Letzteres wird durch das Bleihydroxyd, welches in dem Bleiweiss enthalten ist, in basisch fettsaures Blei übergeführt, dem sich das kohlensaure Blei des Bleiweisses nur mechanisch beimengt.

Das Bleiweisspflaster kann auch durch directes Kochen von Olivenöl mit einer entsprechenden Menge Bleiweiss bereitet werden, indessen ist hierzu viel längere Zeit erforderlich, als es nach obiger Vorschrift der Fall ist. Neutrales kohlensaures Blei wirkt nur sehr schwach zersetzend auf die Fette ein.

Das Bleiweisspflaster bildet weisse, schwere, harte Massen, welche erst bei mässiger Wärme zähe und klebrige Beschaffenheit annehmen.

Braunes Pflaster.

Emplastrum fuscum, *emplastrum matris fuscum*, Mutterpflaster.

Unter vorstehenden Namen findet ein Pflaster arzneiliche Anwendung, welches aus einem Gemische von Bleipflaster, dessen braun oder braunschwarz gefärbten Oxydationsproducten und vielleicht etwas Bleisuboxyd: Pb^2O, besteht.

Darstellung. Nach der Pharm. germ. werden 2 Thle. fein gepulverter Mennige mit 4 Thln. Olivenöl so lange unter Umrühren in einem kupfernen Kessel gekocht, bis die Masse eine schwarzbraune Farbe angenommen hat. Alsdann füge man noch 1 Thl. gelbes Wachs zu und giesse das Pflaster schliesslich in Papierkapseln, die mit verdünntem Glycerin ausgestrichen sind.

Da die Bereitung des braunen Pflasters ohne Zusatz von Wasser geschieht, so muss das zur Pflasterbildung erforderliche Wasser (vergl. S. 342) erst auf Kosten des angewendeten Olivenöls und des von der Mennige abgegebenen Sauerstoffs gebildet werden. Ein weiterer Theil

des zur Pflasterbildung nöthigen Wassers entsteht auch durch Zersetzung des aus dem Olivenöle abgeschiedenen Glycerins:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C^3H^8O^3} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} + \underset{\text{Acrolein}}{C^3H^4O}$$

In letzterem Zersetzungsprocesse findet die bei der Bereitung des braunen Pflasters stattfindende Entwickelung stechend riechender, die Schleimhäute reizender Dämpfe von Acrolein eine Erklärung.

Die Pflasterbildung findet bei der Bereitung des braunen Pflasters erst bei einer ungleich höheren Temperatur statt, als dies bei der Darstellung des gewöhnlichen Bleipflasters der Fall ist. Eine Folge davon ist, dass das gebildete Bleipflaster durch Einwirkung des von der Mennige abgegebenen und auch aus der Atmosphäre aufgenommenen Sauerstoffs zum Theil in dunkel gefärbte, die Farbe des fertigen Pflasters verursachende Producte übergeführt wird. Ob bei letzterem Processe ein Theil des aus der Mennige zunächst gebildeten Beioxyds:

$$\underset{\text{Mennige}}{Pb^3O^4} = \underset{\text{Bleioxyd}}{3\,PbO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

in schwarzes Bleisuboxyd: Pb^2O, oder eine andere, dunkel gefärbte niedere Oxydationsstufe des Bleies übergeführt wird, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

Bei längerer Aufbewahrung an Luft und Licht verliert das braune Pflaster seine dunkle Farbe, und nimmt allmälig eine gelbbraune Färbung an. Durch erneutes Kochen lässt sich jedoch die normale Farbe leicht regeneriren.

Die übrigen zahlreichen Pflaster, welche nach den verschiedenen Pharmacopoeen officinell sind, enthalten meist gewöhnliches Bleipflaster als Grundsubstanz. Die in diesen sogenannten zusammengesetzten Pflastern neben Bleipflaster enthaltenen Substanzen werden mit diesem entweder durch einfaches Zusammenschmelzen vereinigt (z. B. Fett, Wachs, Colophonium), oder werden dem halberkalteten Bleipflaster in feiner Vertheilung mechanisch beigemengt (z. B. Gummiharze, Pflanzenpulver, Canthariden, Quecksilber etc.).

Ueber das sogenannte Heftpflaster und einige andere aus roher Oelsäure bereitete pflasterartige Verbindungen siehe unter Oelsäure.

---

2. Zweibasische Säuren: $C^nH^{2n-2}O^4$ oder $C^nH^{2n}(CO.OH)^2$.

(Oxalsäurereihe.)

Die zweibasischen Säuren der allgemeinen Formel $C^nH^{2n}O^4$ oder $C^nH^{2n}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe (s. S. 66) ab durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch je eine

Carboxylgruppe: CO.OH. Während die einbasischen organischen Säuren (Monocarbonsäuren), wie S. 233 erörtert, nur eine Carboxylgruppe enthalten, ist somit in den zweibasischen organischen Säuren (Dicarbonsäuren) die Carboxylgruppe zweimal vorhanden. Nach ihrem Anfangsgliede, der Oxalsäure, pflegt diese Reihe der zweibasischen Säuren gewöhnlich als die Oxalsäurereihe bezeichnet zu werden.

Vorkommen und Bildung der Säuren der Oxalsäurereihe.

Die Säuren der Oxalsäurereihe finden sich zum Theil sowohl im freien, wie auch im gebundenen Zustande in der Natur fertig gebildet vor, und zwar nicht allein im Pflanzenreiche, sondern auch im Thierreiche. Auf künstlichem Wege entstehen dieselben bei der Salpetersäureoxydation der kohlenstoffreicheren Fettsäuren, der kohlenstoffreicheren Glieder der Oelsäurereihe, der Fette und anderen Verbindungen von hohem Kohlenstoffgehalte. Die meisten dieser Oxydationsprocesse verlaufen jedoch nicht in glatter und einfacher Weise, sondern es werden hierbei, neben anderen Producten, meist mehrere Glieder der Oxalsäurereihe gleichzeitig gebildet.

Die Glieder der Oxalsäurereihe entstehen ferner:

1. Bei der Oxydation der doppelt primären Glycole (s. S. 182), z. B.:

$$\begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + 4O = 2H^2O + \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Aethylenglycol — Sauerstoff — Wasser — Oxalsäure

2. Bei der Oxydation der primären Glieder der Milchsäurereihe (s. daselbst), z. B.:

$$\begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2O = H^2O + \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Glycolsäure — Sauerstoff — Wasser — Oxalsäure

3. Durch Erhitzen der Dicyansubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe mit Kaliumhydroxydlösung, z. B.:

$$C^2H^4(CN)^2 + 2KOH + 2H^2O = C^2H^4(CO.OK)^2 + 2NH^3$$

Dicyanäthan — Kaliumhydroxyd — Wasser — Bernsteins. Kalium — Ammoniak

Diese Dicyansubstitutionsproducte der Ethane, welche man auch auffassen kann als die Dicyanadditionsproducte der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe (Alkylendicyanüre) oder als die sogenannten Nitrile (s. dort) der Säuren der Oxalsäurereihe, werden gebildet durch Einwirkung von Cyankalium auf die Dihalogensubstitutionsproducte der Ethane, z. B.:

$$C^2H^4Br^2 + 2KCN = C^2H^4(CN)^2 + 2KBr$$

Dibromäthan (Aethylendibromid) — Cyankalium — Dicyanäthan (Aethylendicyanid) — Bromkalium

4. Durch Ueberführung der Monohalogensubstitutionsproducte der Fettsäuren mittelst Cyankalium in Monocyansubstitutionsproducte und Erhitzen der letzteren mit Kalilauge, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CO.OH \end{array} + KCN = \begin{array}{l} CH^2.CN \\ | \\ CO.OH \end{array} + KCl$$

Monochloressigsäure — Cyankalium — Cyanessigsäure — Chlorkalium

$$\begin{array}{l} CH^2.CN \\ | \\ CO.OH \end{array} + KOH + H^2O = \begin{array}{l} CH^2—CO.OH \\ | \\ CO.OK \end{array} + NH^3$$

Cyanessigsäure — Kaliumhydroxyd — Wasser — Malonsaures Kalium — Ammoniak

Durch letztere Reactionen können die einbasischen Fettsäuren leicht in die zweibasischen Glieder der Oxalsäurereihe übergeführt werden. Umgekehrt lassen sich die Säuren der Oxalsäurereihe, wenn auch nur theilweise, in die der Fettsäurereihe verwandeln, wenn man erstere mit Kaliumhydroxyd, welches etwas Wasser enthält, schmilzt, z. B.:

$$C^3H^4O^4 + 3KOH = C^2H^3KO^2 + K^2CO^3 + 2H^2O$$

Malonsäure — Kaliumhydroxyd — Essigsaures Kalium — Kohlens. Kalium — Wasser

5. Bei dem Erhitzen der Monojodsubstitutionsproducte der Fettsäuren mit fein vertheiltem metallischen Silber; z. B.:

$$2C^3H^5JO^2 + 2Ag = 2AgJ + C^6H^{10}O^4$$

Monojodpropionsäure — Silber — Jodsilber — Adipinsäure

Die Glieder der Oxalsäurereihe bilden sämmtlich, soweit dieselben bis jetzt bekannt sind, feste, krystallisirbare Verbindungen, welche sich meist nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lassen. Sie schmelzen zwar ohne Zersetzung, zerfallen jedoch, mit Ausnahme der Oxalsäure, bei höherer Temperatur in Wasser und Säureanhydrid, oder in Verbindungen von niedrigerem Kohlenstoffgehalte.

Die Anfangsglieder der Oxalsäurereihe lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol mit stark saurer Reaction auf, wogegen die kohlenstoffreicheren Glieder in kaltem Wasser kaum noch löslich sind, sich aber in Alkohol und in Aether leicht auflösen.

In Folge des Vorhandenseins von je zwei Carboxylgruppen bilden die Glieder der Oxalsäurereihe zwei Arten von Salzen, nämlich saure und neutrale, je nachdem in einer oder in beiden Carboxylgruppen die Wasserstoffatome durch einwerthiges Metall ersetzt werden, z. B.:

$$C^2H^4\left\{\begin{array}{l} CO.OK \\ CO.OH \end{array}\right. \qquad C^2H^4\left\{\begin{array}{l} CO.OK \\ CO.OK \end{array}\right.$$

Saures bernsteins. Kalium — Neutrales bernsteins. Kalium

Die bis jetzt im isolirten Zustande bekannten Glieder der Oxalsäurereihe sind die folgenden:

Oxalsäure	$C^2H^2O^4$	oder	$\begin{matrix} CO.OH \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix}$
Malonsäure	$C^3H^4O^4$	„	$CH^2\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Bernsteinsäuren	$C^4H^6O^4$	„	$C^2H^4\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Brenzweinsäuren	$C^5H^8O^4$	„	$C^3H^6\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Adipinsäuren	$C^6H^{10}O^4$	„	$C^4H^8\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Pimelinsäure	$C^7H^{12}O^4$	„	$C^5H^{10}\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Korksäuren	$C^8H^{14}O^4$	„	$C^6H^{12}\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Azelaïnsäure	$C^9H^{16}O^4$	„	$C^7H^{14}\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Sebacinsäure	$C^{10}H^{18}O^4$	„	$C^8H^{16}\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Brassylsäure	$C^{11}H^{20}O^4$	„	$C^9H^{18}\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
—	—		—
—	—		—
Roccellsäure	$C^{17}H^{32}O^4$	„	$C^{15}H^{30}\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$

$$\text{Oxalsäure: } C^2H^2O^4 + 2H^2O \text{ oder } \begin{matrix} CO.OH \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix} + 2H^2O.$$

(C: 19,05; H: 1,59; O: 50,79; H^2O: 28,57.)

Syn.: *Acidum oxalicum*, *acidum saccharinum*, Kleesäure, Sauerkleesäure, Zuckersäure.

Geschichtliches. Das saure Kaliumsalz der Oxalsäure, das Sauerkleesalz, wurde bereits von Marggraf (1740) und später besonders von Savary (1773) näher untersucht. Scheele stellte zuerst (1776) die freie Oxalsäure durch Oxydation von Zucker dar und wies später (1784) die Idendität der auf diese Weise dargestellten, als Zuckersäure bezeichneten Verbindung nach mit der in dem Sauerkleesalz enthaltenen Säure.

Vorkommen. Die Oxalsäure findet sich in Gestalt ihrer Salze in der Natur, besonders im Pflanzenreiche, in ausserordentlicher Verbreitung. Im freien Zustande kommt sie nur selten vor (in *Boletus sulfureus*), um so häufiger aber sind die Vorkommnisse der oxalsauren Salze. Das Kaliumsalz der Oxalsäure findet sich namentlich in den Oxalis- und Rumexarten, ferner in *Geranium acetosum*, *Spinacia oleracea*, *Phytolacca decandra* etc.; das Natriumsalz in den meisten Species der Gattungen *Salsola* und *Salicornia*; das Ammoniumsalz im Guano. Besonders häufig

kommt das Calciumsalz der Oxalsäure in den Pflanzen vor und zwar zum Theil gelöst, zum Theil abgelagert in den Zellen, in Form kleiner Krystalle. In zahlreichen Wurzeln, Rinden und Blättern ist daher oxalsaures Calcium aufgefunden worden. Besonders reich daran sind die Rhabarberwurzeln und einzelne Flechtenarten. Durch Verwesung der letzteren ist jedenfalls das als Thierschit bezeichnete Mineral entstanden, ebenso scheint auch der in Braunkohlenlagern vorkommende, aus oxalsaurem Eisenoxydul bestehende Oxalit oder Humboldit vegetabilischen Ursprungs zu sein.

Auch im thierischen Organismus findet sich die Oxalsäure in Form ihres Calciumsalzes, so z. B. im Harn, in den Harnsedimenten, im Schleim der Gallenblase, in den als Maulbeersteine bezeichneten Harnsteinen, in den Excrementen und Gallenabgängen der Raupen etc.

Bildung. Die Oxalsäure ist ein ausserordentlich häufig auftretendes Product der Oxydation anderer organischer Verbindungen. Zahlreiche einfachere organische Körper, wie z. B. Aethylalkohol, Aethylenglycol, Glycolsäure, Baldriansäure etc. und fast alle kohlenstoffreicheren organischen Substanzen liefern Oxalsäure, wenn sie mit Salpetersäure oder mit übermangansaurem Kalium oxydirt oder mit Kalihydrat geschmolzen werden.

Oxalsäure wird ferner gebildet bei der Einwirkung von trocknem Kohlensäureanhydrid auf Natrium bei 350 bis 360°:

$$2\,CO^2 + 2\,Na = \begin{matrix} CO.ONa \\ | \\ CO.ONa \end{matrix};$$

bei dem Erhitzen von ameisensaurem Natrium (s. S. 240); bei der Zersetzung des Dicyangases durch Wasser oder durch wässerige starke Säuren:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 4\,H^2O + 2\,HCl = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2\,NH^4Cl,$$

und bei vielen anderen Processen.

Darstellung. Zur Darstellung der Oxalsäure diente früher ausschliesslich das in dem Safte der Oxalis- und Rumexarten enthaltene saure oxalsaure Kalium. Der Saft dieser Pflanzen wurde zu diesem Zwecke mit Bleizuckerlösung ausgefällt, der entstandene Niederschlag von oxalsaurem Blei nach dem Auswaschen mit Wasser mittelst Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zerlegt und die filtrirte Flüssigkeit dann zur Krystallisation eingedampft.

Gegenwärtig geschieht die Darstellung der Oxalsäure im Kleinen durch Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure, im Grossen durch Zersetzung von Cellulose mittelst eines Gemisches aus Kalium- und Natriumhydroxyd.

a. Aus Zucker. 1 Thl. zerkleinerter Rohrzucker werde in einer geräumigen Porcellanschale mit 8 Thln. roher Salpetersäure anfänglich gelinde, allmälig bis zum Kochen erhitzt. Ist die heftige, von lebhafter Entwickelung rother Dämpfe begleitete Einwirkung vorüber, so dampfe man die Flüssigkeit etwa auf $1/_6$ des ursprünglichen Volums ein und lasse alsdann erkalten. Die ausgeschiedenen Oxalsäurekrystalle sammle man hierauf auf einem Trichter,

wasche sie nach dem Abtropfen mit wenig kaltem Wasser nach und krystallisire sie schliesslich aus der doppelten Menge heissen Wassers um.

b. Aus Cellulose. Die technische Gewinnung der Oxalsäure geschieht ausschliesslich durch Einwirkung ätzender Alkalien auf Holz. Zu diesem Zwecke trägt man in eine Lauge vom specif. Gewichte 1,35, welche 40 Thle. Kaliumhydroxyd und 60 Thle. Natriumhydroxyd enthält, 50 Thle. Späne von Tannen- oder Kiefernholz ein und erhitzt die breiartige Masse in 1 cm hoher Schicht auf eisernen Platten, unter häufigem Umkrücken, so lange auf 240 bis 250° C., bis die Masse vollkommen trocken und porös geworden und eine weissliche oder gelbliche Farbe angenommen hat. Durch Natriumhydroxyd allein, ohne Mitwirkung von Kaliumhydroxyd, werden unter sonst gleichen Bedingungen ungleich geringere Mengen von Oxalsäure erzeugt, als dies bei einem Gemenge der beiden Aetzalkalien der Fall ist.

Die weitere Verarbeitung der auf diese Weise gewonnenen Schmelze pflegt in der Weise zu geschehen, dass man dieselbe in kochendem Wasser löst, die geklärte Lösung auf ein kleines Volum eindampft, das nach dem Erkalten ausgeschiedene, im Wesentlichen aus oxalsaurem Natrium bestehende Salz sammelt und es nach abermaligem Lösen in kochendem Wasser mittelst Kalkmilch in unlösliches oxalsaures Calcium überführt. Letztere Verbindung wird alsdann gesammelt, mit heissem Wasser gewaschen und mittelst Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium und in freie Oxalsäure zerlegt. Die weitere Reinigung der hierbei in Lösung gehenden Oxalsäure geschieht, nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen schwefelsauren Calciums, durch Eindampfen und Umkrystallisiren der zunächst gebildeten Krystalle.

c. Chemisch reine Oxalsäure. Um die käufliche Oxalsäure für analytische Zwecke von den kleinen Verunreinigungen an Kalium-, Natrium- und Calciumsalz vollständig zu befreien, löse man dieselbe in der 2- bis 3fachen Menge heisser, verdünnter Salzsäure (von 12 bis 15 Proc. HCl), lasse die Lösung unter häufigem Umrühren erkalten, sammle das abgeschiedene Krystallmehl, wasche es nach dem vollständigen Abtropfen so lange mit kleinen Mengen kalten Wassers aus, bis das Abfliessende nur noch eine schwache Chlorreaction liefert, und krystallisire dann die Säure aus heissem Wasser um.

Eigenschaften. Die Oxalsäure krystallisirt aus wässeriger Lösung in farblosen, monoklinen Säulen von der Zusammensetzung $C^2H^2O^4 + 2H^2O$ und vom specif. Gewichte 1,641. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Oxalsäurekrystalle luftbeständig, bei höherer Temperatur verwittern sie und gehen bei 100° in ein weisses Pulver von entwässerter Oxalsäure: $C^2H^2O^4$, über. Die krystallisirte Oxalsäure schmilzt bei etwa 100° in ihrem Krystallwasser, bei höherer Temperatur sublimirt ein Theil im entwässerten Zustande, während die Hauptmenge Zersetzung erleidet. Wird die entwässerte Oxalsäure vorsichtig auf 150 bis 160° C. erhitzt, so sublimirt sie, unter Entwickelung stechender, zum Husten reizender Dämpfe, in feinen weissen Nadeln. Bei raschem Erhitzen findet vollständige Zersetzung statt, indem neben wenig Ameisensäure, Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Wasser gebildet werden:

$$C^2H^2O^4 = H{-}CO.OH + CO^2$$
$$C^2H^2O^4 = CO + H^2O + CO^2$$

Die Oxalsäure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 9 Thln. Wasser und in 2½ Thln. Alkohol zu einer stark sauer reagirenden und

schmeckenden, giftig wirkenden Flüssigkeit. Siedendes Wasser und siedender Alkohol lösen die Oxalsäure fast in jedem Mengenverhältnisse, dagegen nimmt Aether nur wenig davon auf.

Trägt man in concentrirte Schwefelsäure unter vorsichtigem Erwärmen gepulverte Oxalsäure ein, so wird sie ohne Zersetzung gelöst und scheiden sich aus dieser Lösung bei längerem Stehen farblose Krystalle von wasserfreier Oxalsäure: $C^2H^2O^4$, aus. Bei stärkerer Erwärmung mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt die Oxalsäure vollständig in Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Wasser. Die gleiche Zersetzung bewirken auch andere wasserentziehende Agentien, wie z. B. Phosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid etc.

Gegen Salpetersäure ist die Oxalsäure ziemlich beständig, indem sie erst bei anhaltendem Kochen damit zersetzt wird. Durch andere oxydirende Agentien zerfällt die Oxalsäure leicht in Kohlensäureanhydrid und Wasser. In letzterer Weise wirkt z. B. übermangansaures Kalium (s. I. anorg. Thl., S. 172), Braunstein und Schwefelsäure (s. I. anorg. Thl., S. 636), Bleisuperoxyd (s. I. anorg. Thl., S. 534), Platinmohr, Chromsäure etc.

Auch Chlor und Brom zersetzen bei Gegenwart von Wasser leicht die Oxalsäure, z. B.:

$$C^2H^2O^4 + 2\,Cl = 2\,HCl + 2\,CO^2.$$

Aehnlich wirkt unterchlorige Säure, sowie die Chloride leicht reducirbarer Metalle, wie z. B. Goldchlorid (s. I. anorg. Thl., S. 835) und Platinchlorid, letzteres jedoch nur im Sonnenlichte.

Schmelzende Aetzalkalien, ebenso Barythydrat, führen die Oxalsäure unter Entwickelung von Wasserstoff in Kohlensäure über, z. B.:

$$C^2H^2O^4 + 4\,KOH = 2\,K^2CO^3 + 2\,H + 2\,H^2O.$$

Nascirender, aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelter Wasserstoff verwandelt die Oxalsäure in Glycolsäure:

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 4\,H = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + H^2O.$$

Schleimige Substanzen, vielleicht auch niedere pflanzliche und thierische Organismen wirken bei längerer Berührung mit wässeriger Oxalsäurelösung, namentlich im Lichte, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, zersetzend auf letztere ein.

Ueber die Zersetzung der Oxalsäure beim Erhitzen mit Glycerin s. S. 239, sowie unter Allylalkohol.

Erkennung. Die Oxalsäure und die oxalsauren Salze werden zunächst leicht daran erkannt, dass sie beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid entwickeln. Besonders charakteristisch ist ferner das Verhalten gegen lösliche Kalksalze. Versetzt man die neutrale, ammoniakalische oder mit Essigsäure angesäuerte Lösung der Oxalsäure oder eines oxalsauren

Salzes mit der Lösung eines Kalksalzes (von Chlorcalcium, essigsaurem Calcium, schwefelsaurem Calcium), so entsteht entweder sofort, oder nach einiger Zeit ein weisser, feinkrystallinischer Niederschlag von oxalsaurem Calcium, welcher in Wasser, Ammoniak, Essigsäure und Oxalsäure unlöslich ist, sich aber leicht in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure löst.

Die in Wasser unlöslichen oxalsauren Salze koche man behufs ihrer Erkennung mit überschüssiger Sodalösung, filtrire, übersättige das Filtrat mit Essigsäure und prüfe dann mit Chlorcalciumlösung, wie oben erörtert.

Die Auflösung der freien Oxalsäure, sowie die ihrer Salze in Salzsäure, scheidet aus Golchloridlösung Gold aus. Letzteres findet in der Kälte und in verdünnter Lösung nur langsam statt, schneller erfolgt die Reduction in der Wärme (vergl. I. anorg. Thl., S. 835 u. 843).

Uebermangansaure Kaliumlösung wird durch Oxalsäure und die Lösung der oxalsauren Salze in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in der Kälte langsam, rasch in der Hitze entfärbt (vergl. I. anorg. Thl., S. 172).

Nachweis der Oxalsäure und der oxalsauren Salze in toxicologischen Fällen.

Zum Nachweise freier Oxalsäure koche man das im Wasserbade möglichst ausgetrocknete Untersuchungsobject (Speisereste, Erbrochenes, Mageninhalt etc.) zwei bis drei Mal mit Alkohol, welcher mit etwas Salzsäure angesäuert ist, aus, lasse die so erhaltenen Lösungen erkalten, filtrire sie, destillire den Alkohol ab, nehme den Destillationsrückstand mit Wasser auf, mache die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch, alsdann mit Essigsäure stark sauer und versetze schliesslich die auf diese Weise erzielte Lösung nach abermaliger Filtration mit essigsaurer Calcium- oder Chlorcalciumlösung.

Der nach der Extraction mit Alkohol verbliebene Rückstand werde zum Nachweise von oxalsauren Salzen (besonders der Alkalisalze) alsdann mit heissem Wasser extrahirt und das in dem filtrirten Auszuge enthaltene oxalsaure Salz, wie oben erörtert, ebenfalls in oxalsaures Calcium übergeführt. Obschon die durch Calciumsalze in essigsaurer Lösung bewirkte Fällung an sich schon für Oxalsäure und deren Salze beweisend ist, so suche man den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser, ausser durch obige Merkmale (s. Erkennung), noch in folgender Weise mit oxalsaurem Calcium zu identificiren:

1. Geglüht, erleide derselbe keine Schwärzung (Unterschied vom traubensauren Calcium) und hinterlasse einen alkalisch reagirenden, aus Calciumoxyd bestehenden Rückstand.

2. Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte darauf ohne Einwirkung, damit erhitzt, findet, ohne Schwärzung, eine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd statt.

3. Durch Kochen mit überschüssiger Sodalösung und Filtriren werde eine Flüssigkeit erhalten, die nach dem Uebersättigen mit Essigsäure von Neuem durch Kalksalze gefällt wird.

Quantitative Bestimmung der Oxalsäure. Zur quantitativen Bestimmung der Oxalsäure versetzt man die essigsaure, keine freien Mineralsäuren

enthaltende Lösung derselben oder ihrer Salze mit einer zur Fällung genügenden Menge Chlorcalcium- oder essigsaurer Calciumlösung, lässt die Mischung 12 bis 24 Stunden stehen, sammelt hierauf den aus oxalsaurem Calcium bestehenden Niederschlag und führt ihn nach dem Auswaschen durch Glühen in Calciumoxyd über (vergl. I. anorg. Thl., S. 487). Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(56)}{CaO} : \underset{(90)}{C^2H^2O^4} = \text{gefundene Menge } CaO : x.$$

Die in Wasser schwer oder unlöslichen oxalsauren Salze sind zuvor durch Kochen mit Sodalösung in lösliches oxalsaures Natrium zu verwandeln. Enthält die Lösung, aus welcher die Oxalsäure als oxalsaures Calcium gefällt werden soll, Salze des Eisens, Chroms, Aluminiums oder Kupfers, so sind auch diese vor der Fällung durch Kochen mit kohlensaurem Natrium abzuscheiden, da deren Oxalate mit Calciumoxalat lösliche Verbindungen bilden.

Prüfung der Oxalsäure. Die Reinheit der Oxalsäure ergiebt sich durch die vollständige Farblosigkeit der Krystalle, die vollkommene Löslichkeit in Wasser und die gänzliche Flüchtigkeit beim Erhitzen auf dem Platinbleche, ohne dass dabei eine Schwärzung eintritt. Bei roher und gereinigter Oxalsäure verbleibe im letzteren Falle nur ein sehr geringer, bei reiner Oxalsäure dagegen durchaus kein Rückstand.

Anwendung. Die Oxalsäure findet keine arzneiliche Anwendung, dagegen dient sie im ausgedehnten Maasse zu technischen Zwecken, so z. B. zur Herstellung von Aetzbeize in der Kattundruckerei — Enlevage —, zum Entfärben von Stroh, zum Entfernen von Rost- und Tintenflecken etc. Die chemisch reine Oxalsäure findet in der qualitativen und quantitativen Analyse Anwendung.

Oxalsaure Salze, Oxalate.

Die Oxalsäure ist die stärkste der bis jetzt bekannten organischen Säuren, welche nicht nur die übrigen organischen Säuren aus ihren Verbindungen frei macht, sondern sogar auch anorganische daraus abscheidet. In ihrer Affinität zu gewissen Salzbasen, besonders zum Natrium und Calcium, übertrifft die Oxalsäure selbst die stärksten Mineralsäuren. Auf letzterem Verhalten der Oxalsäure beruht z. B. die Ueberführung des schwefelsauren Calciums und anderer Calciumsalze in oxalsaures Calcium, die Umwandlung von Chlornatrium und salpetersaurem Natrium in saures oxalsaures Natrium etc.

Als zweibasische Säure bildet die Oxalsäure mit den meisten einwerthigen Metallen saure und neutrale Salze; mit dem Kalium und Ammonium liefert sie sogar noch übersaure Salze, welche aufzufassen sind als eine Vereinigung der sauren Salze mit freier Oxalsäure, z. B.:

CO.OK | CO.OH	CO.OK | CO.OK	CO.OK + CO.OH | + | CO.OH + CO.OH
Saures oxals. Kalium	Neutrales oxals. Kalium	Uebersaures oxals. Kalium

Mit den zweiwerthigen Metallen bildet die Oxalsäure, mit Ausnahme des Baryums und Strontiums, nur neutrale Salze.

Mit Ausnahme der Alkalisalze sind die oxalsauren Salze in Wasser wenig oder gar nicht löslich, starke Mineralsäuren lösen jedoch die in Wasser unlöslichen Oxalate unter Zersetzung auf.

Die in Wasser löslichen, stark giftig wirkenden Oxalate werden erhalten durch vollständige oder theilweise Neutralisation der Oxalsäure mit den Carbonaten oder Hydroxyden der betreffenden Metalle. Die in Wasser schwer oder unlöslichen Oxalate entstehen durch Wechselwirkung der Alkalioxalate mit den betreffenden Metallsalzen.

Beim Erhitzen erleiden die oxalsauren Salze ohne Ausnahme eine Zersetzung. Die Alkalioxalate liefern hierbei, unter Entwickelung von Kohlenoxyd, Alkalicarbonat, die übrigen Metallsalze liefern Metalloxyd (z. B. Calcium-, Magnesium-, Zinkoxalat) oder Metall (z. B. Kobalt-, Nickel-, Silber-, Kupferoxalat), während im ersteren Falle ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid, im letzteren Falle nur Kohlensäureanhydrid entweicht.

Neutrales oxalsaures Kalium: $C^2K^2O^4 + H^2O$ (Dikaliumoxalat), bereitet durch Neutralisation von Oxalsäure mit kohlensaurem Kalium, bildet farblose, in der Wärme verwitternde, monokline Krystalle vom specif. Gewichte 2,127. Es löst sich bei 16° in 3 Thln. Wasser.

Saures oxalsaures Kalium: $C^2HKO^4 + H^2O$ (Monokaliumoxalat), findet sich in dem Safte der Oxalis- und Rumexarten, sowie in verschiedenen anderen Pflanzen (s. Oxalsäure). Künstlich wird es bereitet durch Neutralisation von Oxalsäure mit kohlensaurem Kalium und Auflösen einer gleichen Säuremenge in der neutralisirten Lösung. Das saure oxalsaure Kalium bildet farblose, luftbeständige, sauer und bitter schmeckende, sauer reagirende, rhombische Krystalle vom specif. Gewichte 2,04, welche bei 8° sich in 26,2 Thln., bei 100° in 14 Thln. Wasser lösen.

Uebersaures oxalsaures Kalium: $[C^2HKO^2 + C^2H^2O^4 + 2H^2O]$ (Monokaliumdioxalat), bereitet durch Neutralisation von Oxalsäure mit Kaliumcarbonat und Auflösen der dreifachen Säuremenge in der neutralisirten Flüssigkeit, bildet sauer reagirende, trikline Krystalle vom specif- Gewichte 1,849, welche bei 13° sich in 55,2 Thln. Wasser lösen.

Kleesalz.

Syn.: *Oxalium, sal acetosellae, Kalium bioxalicum,* Sauerkleesalz, Bitterkleesalz.

Das unter vorstehenden Bezeichnungen als schwache Beize und zum Entfernen von Rost- und Tintenflecken — das oxalsaure Eisenoxyd-Kalium ist in Wasser löslich — benutzte Salz ist meist ein Gemenge aus saurem oxalsaurem Kalium

und übersaurem oxalsaurem Kalium. Dasselbe löst sich in etwa 38 bis 40 Thln. kalten Wassers.

Das neutrale oxalsaure Natrium: $C^2Na^2O^4$ (Dinatriumoxalat) findet sich in den Salsola- und Salicorniaarten. Es bildet luftbeständige Krystallkörner oder feine glänzende Nadeln, welche sich bei 13° in 31,6 Thln., bei 100° in 15,8 Thln. Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit lösen.

Das saure oxalsaure Natrium: $C^2HNaO^4 + H^2O$ (Mononatriumoxalat), bildet kleine, luftbeständige, sauer reagirende Krystalle, welche sich bei 15,5° in 60,8 Thln., bei 100° in 4,7 Thln. Wasser lösen.

Die künstliche Bereitung dieser beiden Natriumoxalate entspricht der der Kaliumoxalate.

Das neutrale oxalsaure Ammonium: $C^2(NH^4)^2O^4 + H^2O$ (Diammoniumoxalat), kommt im Guano vor. Dargestellt durch Neutralisation oder Uebersättigung von Oxalsäure mit Ammoniak bildet es lange, farblose, glänzende, säulenförmige, monokline Krystalle vom specif. Gewichte 1,50. Bei 12° lösen sie sich in 23,7 Thln. Wasser. Beim Erhitzen zersetzt sich das Diammoniumoxalat in Wasser und Oxamid: $\begin{array}{l} CO.NH^2 \\ | \\ CO.NH^2 \end{array}$, ein weisses, in Wasser nahezu unlösliches Pulver, welches bei 200° durch Wasser wieder in Diammoniumoxalat zurückverwandelt wird. Ausser Oxamid und Wasser liefert das Diammoniumoxalat beim Erhitzen noch Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Ammoniak, Cyan und Blausäure. Das Diammoniumoxalat dient als Reagens auf Calciumsalze.

Das saure oxalsaure Ammonium: $C^2H(NH^4)O^4 + H^2O$ (Monoammoniumoxalat), bildet sauer reagirende, rhombische Krystalle vom specif. Gewichte 1,613, welche sich bei 11,5° in 16 Thln. Wasser lösen. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Wasser und Oxaminsäure: $\begin{array}{l} CO.NH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$, ein sauer reagirendes, körniges Pulver, welches sich in 60 Thln. kalten Wassers löst und beim Kochen damit wieder in Monoammoniumoxalat übergeht.

Uebersaures oxalsaures Ammonium: $[C^2H(NH^4)O^4 + C^2H^2O^4 + 2H^2O]$ (Monoammoniumdioxalat), krystallisirt in triklinen, sauer reagirenden Krystallen vom specif. Gewichte 1,652. Dieselben lösen sich bei 8° in 40 Thln. Wasser.

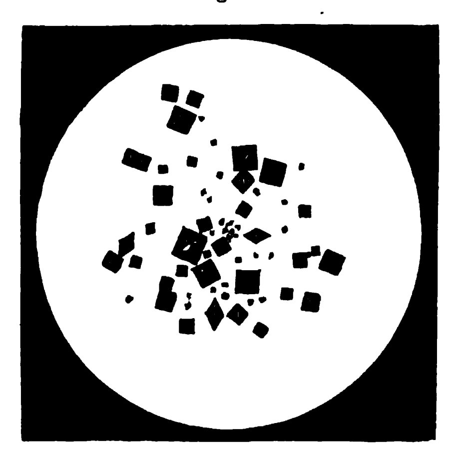
Die Darstellung des sauren und übersauren oxalsauren Ammoniums entspricht der der Kaliumsalze.

Oxalsaures Calcium: $C^2CaO^4 + H^2O$ (Calciumoxalat), findet sich im Pflanzen- und Thierreiche in grosser Verbreitung (s. unter Oxalsäure). Dasselbe entsteht als ein weisser, krystallinischer, in Wasser und in Essigsäure unlöslicher, in Salz- und Salpetersäure löslicher Niederschlag, wenn Oxalsäure oder oxalsaure Salze mit löslichen Calciumverbindungen zusammengebracht werden (s. unter Oxalsäure). Das gefällte Calciumoxalat enthält stets 1 Mol. Wasser, welches es bei 100° noch nicht verliert, sondern erst bei 200°, und beim Liegen an der Luft rasch wieder aufnimmt.

Scheidet sich das oxalsaure Calcium langsam aus Lösungen ab, wie z. B. in den Pflanzenzellen, im Harne (Harnsedimente), so enthält dasselbe 3 Mol. Wasser: $C^2CaO^4 + 3H^2O$, und bildet höchst charakteristische Krystalle, welche unter dem Mikroskope in zierlichen, glänzenden, das Licht stark brechenden Quadratoctaëdern, die mit Briefcouverten Aehnlichkeit haben (s. Fig. 30, a. f. S.), erscheinen.

Oxalsaures Baryum: $C^2BaO^4 + H^2O$, und oxalsaures Strontium: $C^2SrO^4 + H^2O$, sind weisse, in Wasser schwer, in wässeriger Oxalsäurelösung, unter Bildung saurer Salze, leicht lösliche Pulver.

Fig. 30.



Oxalsaures Blei: C^2PbO^4, ist ein weisses, in Wasser und in Essigsäure unlösliches Pulver.

Oxalsaures Magnesium: $C^2MgO^4 + 2H^2O$, ist ein weisses, in Wasser nahezu unlösliches, in Kalium- und Ammoniumoxalat sowie in anderen Ammoniumsalzlösungen lösliches Pulver.

Das oxalsaure Zink: $C^2ZnO^4 + 2H^2O$, und das oxalsaure Cadmium: $C^2CdO^4 + 2H^2O$, bilden je ein weisses, das oxalsaure Nickel: $C^2NiO^4 + 2H^2O$, ein grünlich-weisses, das oxalsaure Kobalt: $C^2CoO^4 + 2H^2O$, ein rosenrothes, das oxalsaure Kupfer: C^2CuO^4, ein blaugrünes Pulver, welches je in Wasser nahezu unlöslich, in Ammoniak und in Alkalioxalaten unter Bildung von Doppelsalzen löslich ist.

Das oxalsaure Eisenoxydul: $C^2FeO^4 + 2H^2O$, und das oxalsaure Eisenoxyd: $(C^2O^4)^3Fe^2$, sind citronengelbe, das oxalsaure Mangan: $C^2MnO^4 + 2H^2O$, ein röthliches, das oxalsaure Chrom: $(C^2O^4)^3Cr^2$, ein blassgrünes, das oxalsaure Aluminium: $(C^2O^4)^3Al^2$, ein weisses Pulver, welches je in Wasser unlöslich ist, sich aber in einem Ueberschusse von Alkalioxalat zu Doppelsalzen löst.

Das oxalsaure Quecksilberoxydul: $C^2Hg^2O^4$, das oxalsaure Quecksilberoxyd: C^2HgO^4 (vergl. I. anorg. Thl., S. 786), und das oxalsaure Silber: $C^2Ag^2O^4$, sind weisse in Wasser und in Oxalsäure unlösliche Pulver. Die beiden letzteren Salze explodiren durch Stoss und Schlag, ebenso beim Erhitzen.

Malonsäure: $C^3H^4O^4$ oder $CH^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, entsteht beim Kochen von Cyanessigsäure (s. S. 347) mit Kalilauge, sowie bei vorsichtiger Oxydation der Aepfelsäure, des Propylens und Allylens. Sie krystallisirt in farblosen, bei 132° C. schmelzenden Blättern, die in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich sind. Erhitzt, zerfällt die Malonsäure in Essigsäure und in Kohlensäureanhydrid.

Nitrosomalonsäure: $CH(NO)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, entsteht beim Erwärmen der Violursäure, einem Zersetzungsproducte der Harnsäure, mit Kalilauge. Glänzende, prismatische, beim Erhitzen explodirende Nadeln. Nascirender Wasserstoff verwandelt sie in die in leicht löslichen Prismen krystallisirende Amidomalonsäure: $CH(NH^2)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

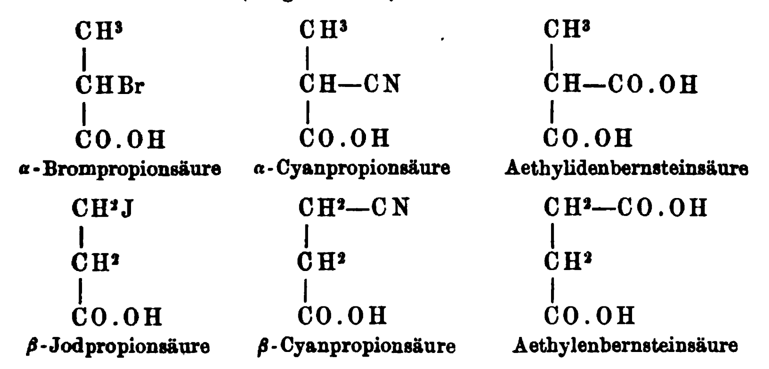
Bernsteinsäuren: $C^4H^6O^4$.

Während von der Formel der Oxalsäure und Malonsäure nur je eine zweibasische Säure existirt, sind von der Formel $C^4H^6O^4$ der Theorie nach zwei zweibasische Säuren möglich und auch wirklich bekannt:

$$\begin{array}{l} CH^2{-}CO.OH \\ | \\ CH^2{-}CO.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH{<}\begin{array}{l}CO.OH\\CO.OH\end{array} \end{array}$$

Aethylenbernsteinsäure od. gewöhnl. Bernsteinsäure — Aethylidenbernsteinsäure od. Isobernsteinsäure

Diese beiden Bernsteinsäuren stehen in naher Beziehung zu der α- und der β-Halogenpropionsäure (s. S. 302), welche sich daher auch ohne Schwierigkeit darin verwandeln lassen, indem sie bei der Behandlung mit Cyankalium in eine α- und eine β-Cyanpropionsäure übergehen, die, ihrerseits mit Kalilauge gekocht, Aethylen- und Aethylidenbernsteinsäure liefern (vergl. S. 347):



Die Bezeichnungen Aethylen- und Aethylidenbernsteinsäure sind abgeleitet von den beiden isomeren, in den Bernsteinsäuren enthaltenen zweiwerthigen Kohlenwasserstoffresten, dem Aethylen: $\overset{}{C}H^2{-}CH^2$ (mit je einer freien Valenz an jedem C), und dem Aethyliden: $CH^3{-}CH$ (mit zwei freien Valenzen am zweiten C) (vergl. S. 117).

I. Aethylenbernsteinsäure: $\begin{matrix} CH^2-CO.OH \\ | \\ CH^2-CO.OH \end{matrix}$.

(C: 40,68; H: 5,08; O: 54,24.)

Syn.: *Acidum succinicum, sal succini volatile*, gewöhnliche Bernsteinsäure.

Geschichtliches. Das Auftreten eines krystallinischen Sublimates bei der Destillation des Bernsteins wurde zuerst von Agricola, welcher dasselbe als flüchtiges Bernsteinsalz bezeichnete, in der Mitte des 16. Jahrhunderts beobachtet. Auf die saure Natur dieses Bernsteinsublimates machten jedoch erst Lemery im Jahre 1625 und später Barchusen (1696), Boulduc (1699), Boerhave (1732) aufmerksam. Näher untersucht wurde die Bernsteinsäure besonders von Stokar (1761). Berzelius, d'Arcet (1834), Döpping (1843), Dessaignes (1849), Liebig (1849) und Anderen.

Vorkommen. Die Bernsteinsäure findet sich im freien Zustande im Bernstein, in einigen Braunkohlen und im Terpentin verschiedener Pinusarten. In Gestalt von Salzen kommt sie vor im Kraute von *Lactuca sativa* und *Lactuca virosa*, im Wermuth, im Zittwersamen, im *Chelidonium majus*, im *Papaver somniferum*, im Gerstenmalze, im Marienbader Mineralmoor etc. Auch im thierischen Organismus findet sich die Bernsteinsäure vor, so z. B. im Harn und im Blute des Rindes, Pferdes, Kaninchens etc., in der Thymusdrüse des Kalbes, der Schilddrüse und Milz des Rindes, in einigen krankhaften Exsudaten etc.

Bildung. Die Bernsteinsäure ist ein häufig auftretendes Oxydationsproduct kohlenstoffreicher organischer Verbindungen, namentlich der Fette und der fetten Säuren, welche von der Buttersäure an aufsteigend durch längere Einwirkung von Salpetersäure ohne Ausnahme neben anderen Producten Bernsteinsäure liefern. Sie entsteht ferner in kleiner Menge bei der alkoholischen Gährung und bildet daher einen constanten Bestandtheil des Weines, Bieres und anderer alkoholischer Getränke. Auch bei der Einwirkung von Fermenten auf Aepfelsäure (s. unten), auf Asparagin, auf Asparaginsäure, auf Fumarsäure, auf Maleïnsäure, auf Aconitsäure, ebenso bei der Spaltpilzgährung des Glycerins, Erythrits, Mannits, der Citronensäure, der Weinsäure etc. wird Bernsteinsäure gebildet. Bernsteinsäure wird ferner erzeugt bei der Fäulniss des Fleisches, bei dem Schmelzen von Gummi, Milchzucker und anderen Substanzen mit Aetzkali; bei der Einwirkung von Kalilauge auf Aethylendicyanid (s. S. 346) und auf β-Cyanpropionsäure (s. oben); bei der Reduction der Aepfelsäure und der Weinsäure mittelst Jodwasserstoff; bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Fumarsäure und auf Maleïnsäure etc.

Darstellung. Zur Darstellung der Bernsteinsäure dient entweder der Bernstein oder das äpfelsaure Calcium.

1. Aus Bernstein. Behufs Gewinnung von Bernsteinsäure erhitzt man Bernsteinabfälle in eisernen oder kupfernen Retorten, welche mit einer Vorlage versehen sind, bis zum ruhigen Schmelzen. Die hierbei sich verflüchtigende Bernsteinsäure setzt sich grösstentheils in Gestalt von Krusten in dem Retortenhalse an, während nur ein kleiner Theil sich mit Wasser und theerartigen Massen — rohem Bernsteinöle — in der Vorlage ansammelt. Der in der Retorte verbleibende harzartige Rückstand findet als Bernsteincolophonium zur Darstellung von Firniss Verwendung. Um die in dem wässerigen Destillate enthaltene Bernsteinsäure zu gewinnen, trennt man dasselbe von dem Bernsteinöle und dampft es zur Krystallisation ein. Die hierbei gewonnene Säure ist ebenso wie die direct bei der Destillation des Bernsteins im festen Zustande erhaltene noch stark durch Bernsteinöl verunreinigt, von welchem sie, nach dem Abpressen, selbst durch wiederholte Umkrystallisation kaum vollständig befreit werden kann. Die vollständige, von den Pharmcopoeen jedoch meist nicht verlangte Reinigung der Bernsteinsäure gelingt dagegen leicht durch Kochen der rohen Säure mit Salpetersäure und Umkrystallisiren des nach dem Erkalten wieder abgeschiedenen Productes.

Die Ausbeute an Bernsteinsäure beträgt nach dieser Bereitungsweise 3 bis 5 Proc. vom angewendeten Bernstein.

2. Aus Aepfelsäure (nach Liebig). 12 Thle. rohen, aus Vogelbeersaft dargestellten äpfelsauren Calciums werden mit 40 Thln. Wasser und 1 Thle. faulem Käse, der mit Wasser zu einer Emulsion zerrieben ist, gemischt und alsdann die Masse so lange bei 30 bis 40° C. bei Seite gestellt (fünf bis sechs Tage), bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat:

a) $2\,C^4H^4CaO^5$ (Aepfelsaures Calcium) + $3\,H^2O$ (Wasser) = $(C^2H^3O^2)^2Ca$ (Essigsaures Calcium) + $CaCO^3$ (Kohlens. Calcium) + $3\,CO^2$ (Kohlensäureanhydrid) + $8\,H$ (Wasserstoff)

b) $4\,C^4H^4CaO^5$ (Aepfelsaures Calcium) + $8\,H$ (Wasserstoff) = $4\,C^4H^4CaO^4$ (Bernsteinsaures Calcium) + $4\,H^2O$ (Wasser)

Bierhefe, auf obige Mengen 3 bis 4 Thle., bewirkt die gleiche Zersetzung. Ueberschreitet die während der Operation obwaltende Temperatur 30 bis 40° C., so findet eine Verminderung der Ausbeute an Bernsteinsäure statt, indem Wasserstoff entweicht und Buttersäure gebildet wird.

Nach vollendeter Einwirkung des Fermentes wird der aus bernsteinsaurem und kohlensaurem Calcium bestehende Niederschlag gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, als hierdurch noch ein Aufbrausen stattfindet. Hierauf fügt man noch die gleiche Menge verdünnter Schwefelsäure, als bereits verbraucht war, zu, kocht einige Zeit, filtrirt und dampft die so erzielte Lösung zur Krystallisation ein. Die auf diese Weise gewonnene Bernsteinsäure ist durch Umkrystallisation, unter Zusatz von etwas Thierkohle, weiter zu reinigen.

3 Thle. äpfelsaures Calcium liefern 1 Thl. reine krystallirte Bernsteinsäure.

Eigenschaften. Die Bernsteinsäure bildet farb- und geruchlose, stark sauer reagirende und schmeckende, monokline Prismen vom specif. Gewichte 1,552, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Thln.,

bei 100° in 1 Thle. Wasser lösen. In Alkohol löst sich die Bernsteinsäure im Verhältniss von 1 : 10, wenig dagegen nur in reinem Aether, gar nicht in Schwefelkohlenstoff, in Petroleumäther und in Terpentinöl. Langsam erhitzt, fängt sie bei 120 bis 130° C. an zu sublimiren; rasch erhitzt, schmilzt sie bei 180° C. und kommt bei 235° C. unter Entwickelung stechend riechender, weisser Dämpfe ins Sieden, wobei sie grösstentheils zerfällt in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid: $C^4H^4O^3$ oder $\begin{matrix} CH^2-CO \\ | \\ CH^2-CO \end{matrix}\!\!>\!O$. Letzteres bildet farblose Krystalle, die bei 120° C. schmelzen, bei 250° C. sieden und mit Wasser gekocht wieder Bernsteinsäure liefern. In glatterer Weise entsteht das Bernsteinsäureanhydrid bei dem Erwärmen gleicher Molecüle Bernsteinsäure und Phosphorpentachlorid.

Concentrirte Schwefelsäure greift die Bernsteinsäure selbst beim Erwärmen nicht an; Schwefelsäureanhydrid führt sie in Sulfobernsteinsäure: $C^2H^3\begin{cases}(CO.OH)^2 \\ SO^3H\end{cases}$, eine zerfliessliche, dreibasische Säure, über. Gegen oxydirende Agentien verhält sich die Bernsteinsäure sehr widerstandsfähig, indem Salpetersäure, Chromsäure und Chlor kaum darauf einwirken. Brom wirkt erst bei höherer Temperatur und unter Druck auf Bernsteinsäure ein, unter Bildung von Monobrombernsteinsäure: $C^2H^3Br\begin{cases}CO.OH \\ CO.OH\end{cases}$, und Dibrombernsteinsäure: $C^2H^2Br^2\begin{cases}CO.OH \\ CO.OH\end{cases}$, welche beide fest und krystallisirbar sind.

Schmelzendes Aetzkali zersetzt die Bernsteinsäure unter Bildung von essigsaurem und kohlensaurem Kalium.

Nascirender Wasserstoff ist ohne Einwirkung auf Bernsteinsäure. Durch Elektrolyse zerfällt sie in Kohlensäureanhydrid, Wasserstoff und Aethylen.

Erkennung. Die freie Bernsteinsäure charakterisirt sich ausser durch ihre Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt und die im Vorstehenden angegebenen Eigenschaften, besonders noch durch das Verhalten gegen Eisenoxyd- und Calciumsalze.

Bringt man Bernsteinsäurelösung mit der Lösung eines neutralen Eisenoxydsalzes zusammen, so entsteht entweder sofort oder nach einiger Zeit ein voluminöser zimmtbrauner Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd, ohne dass jedoch alles Eisenoxydsalz gefällt wird. Letzteres ist der Fall, sobald man die Bernsteinsäure zuvor mit Ammoniak neutralisirt.

Bernsteinsäurelösung (1 : 30 bis 40 bereitet) wird weder durch Chlorcalcium noch durch Kalkwasser getrübt, auch nicht nach der Neutralisation mit Ammoniak (vergl. bernsteinsaures Calcium). Auf Zusatz von Alkohol entsteht ein voluminöser Niederschlag von Calciumsuccinat.

Eine Auflösung von essigsaurem Blei bewirkt in einer Auflösung von Bernsteinsäure oder eines bernsteinsauren Salzes einen Niederschlag

von bernsteinsaurem Blei, der sich sowohl in freier Bernsteinsäure, als auch in einem grossen Ueberschusse von essigsaurem Blei wieder löst.

Goldchloridlösung wird durch Bernsteinsäure oder die Lösung eines bernsteinsauren Salzes in Salzsäure, selbst in der Wärme nicht reducirt; übermangansaure Kaliumlösung erleidet nur in der Kälte keine Veränderung, wird jedoch in der Wärme reducirt. Erhitzt man ein inniges Gemisch aus einem trocknen bernsteinsauren Salze und saurem schwefelsaurem Kalium, so sublimirt meist ein Gemisch aus Bernsteinsäureanhydrid und Bernsteinsäure in freien Nadeln.

Aus den in Wasser schwer oder unlöslichen bernsteinsauren Salzen kann die Bernsteinsäure leicht durch Eindampfen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen des Verdampfungsrückstandes mit absolutem Alkohol oder Aether abgeschieden werden.

Officinelle Bernsteinsäure.

Zum arzneilichen Gebrauche findet nur die aus Bernstein durch Destillation bereitete Säure Verwendung. In Folge eines Gehaltes an Bernsteinöl bildet dieselbe gelbliche, empyreumatisch riechende und schmeckende Krystalle, welche gewöhnlich zu lockeren Krusten vereinigt sind. In Wasser löst sich die officinelle Bernsteinsäure zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit, die in der Ruhe jedoch nur wenige Flocken von empyreumatischen Substanzen absetzt.

Prüfung. Die Brauchbarkeit der officinellen Bernsteinsäure ergiebt sich, ausser durch die Farbe, die Löslichkeit in Wasser (1 : 20) und in Alkohol (1 : 10), noch durch folgende Merkmale:

Erhitzt, verflüchtige sich die Bernsteinsäure vollständig, ohne Abscheidung von Kohle: anorganische Stoffe, Zucker, Weinsäure etc.

Mit Natronlauge erwärmt, entwickele die Bernsteinsäure keinen Ammoniakgeruch. Die wässerige, filtrirte Lösung (1 : 20) werde weder durch Chlorbaryumlösung, noch durch salpetersaure Silberlösung, noch durch Schwefelwasserstoff verändert; ebensowenig erleide dieselbe bei der Uebersättigung mit Kalkwasser und darauf folgendem Erwärmen eine Trübung: Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure. Die Anwesenheit von Weinsäure würde sich in der Bernsteinsäure auch durch die allmälige Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages zu erkennen geben, wenn man die wässerige Lösung (1 : 20) mit Kaliumacetat versetzt (siehe auch unter *Liqu. Ammon. succin.*).

Versetzt man die mit wenig Wasser angeschüttelte Bernsteinsäure mit einem gleichen Volume concentrirter Schwefelsäure und schichtet darauf die heisse Mischung mit Eisenvitriollösung, so mache sich auch bei längerem Stehen keine braune Zone bemerkbar: Salpetersäure.

Bernsteinsaure Salze, Succinate.

Die Bernsteinsäure bildet mit den meisten einwerthigen Metallen zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure, je nachdem zwei oder

ein Atom Wasserstoff der vorhandenen beiden Carboxylgruppen durch Metall ersetzt wird. Mit Kalium liefert sie ausserdem, entsprechend der Oxalsäure (s. S. 353 und 354), ein übersaures Salz.

Die Alkalisalze der Bernsteinsäure sind in Wasser leicht löslich, die Succinate der übrigen Metalle lösen sich in Wasser schwer oder gar nicht. Bei 200° C. erleiden die Succinate kaum eine Veränderung. Geglüht, zersetzen sie sich, und verbleibt je nach der Natur der Base Carbonat, Metalloxyd oder Metall als Rückstand.

Die Darstellung der Succinate entspricht im Allgemeinen denen der Oxalate.

Das neutrale bernsteinsaure Kalium: $C^4H^4K^2O^4 + 2H^2O$ oder $C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OK\end{matrix}\right. + 2H^2O$, bildet zerfliessliche rhombische Krystalle; das saure bernsteinsaure Kalium: $C^4H^5KO^4 + 2H^2O$ oder $C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right. + 2H^2O$, leicht lösliche, verwitternde, säulenförmige Krystalle. Das übersaure bernsteinsaure Kalium: $C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OH\end{matrix}\right. + C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$, krystallisirt wasserfrei und mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Das neutrale bernsteinsaure Natrium: $C^4H^4Na^2O^4 + 6H^2O$ oder $C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO.ONa\\CO.ONa\end{matrix}\right. + 6H^2O$, bildet leicht lösliche, luftbeständige, rhombische Krystalle; das saure bernsteinsaure Natrium: $C^4H^5NaO^4 + 3H^2O$ oder $C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO.ONa\\CO.OH\end{matrix}\right. + 3H^2O$, leicht lösliche, trikline Krystalle.

Das neutrale bernsteinsaure Ammonium: $C^4H^4(NH^4)^2O^4$ oder $C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO.O(NH^4)\\CO.O(NH^4)\end{matrix}\right.$, krystallisirt in leicht löslichen, unter Abgabe von Ammoniak und Bildung des sauren Ammoniumsuccinats, leicht zersetzbaren, sechsseitigen Säulen; das saure bernsteinsaure Ammonium: $C^4H^5(NH^4)O^4$ oder $C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO.O(NH^4)\\CO.OH\end{matrix}\right.$, in leicht löslichen, luftbeständigen, langen Säulen. Beide Ammoniumsuccinate gehen beim Erhitzen in Succinimid: $C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH$, über. Letzteres krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in leicht löslichen, rhombischen Tafeln, die bei 125 bis 126° C. schmelzen und bei 287 bis 288° C. sieden.

Liquor ammonii succinici.

Ammonium succinicum solutum, *liquor cornu cervi succinatus*, bernsteinsaure Ammoniumlösung.

Unter obigen Bezeichnungen findet eine etwa 13,5 procentige, wässerige Auflösung von neutralem bernsteinsaurem Ammonium, der die Bestandtheile von etwa $\frac{1}{3}$ Proc. ätherischen Thieröles (s. dort) beigemengt sind, arzneiliche Anwendung.

Darstellung. 32 Thle. officineller Bernsteinsäure werden mit 32 Thln. käuflichen kohlensauren Ammoniums und 1 Thle. ätherischen Thieröles innig verrieben, hierauf allmälig 256 Thle. destillirten Wassers zugefügt und als-

dann das Gemisch, unter zeitweiligem Umschütteln, 24 Stunden bei Seite gestellt. Sollte die so gewonnene Flüssigkeit noch nicht neutral sein, so neutralisire man sie zunächst genau, filtrire sie alsdann und bewahre sie in wohl verschlossenen Gefässen auf.

Eigenschaften. Der auf diese Weise bereitete Liquor bildet eine klare, schwach gelbliche, allmälig, in Folge der Zersetzung des beigemengten Thieröles, braun werdende, empyreumatisch riechende, salzig schmeckende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,050 bis 1,054. Bei längerer Aufbewahrung nimmt der Liquor allmälig schwach saure Reaction an, indem das ursprünglich gelöste neutrale Ammoniumsuccinat, unter Ammoniakverlust, in saures Ammoniumsuccinat übergeht. Letzteres Salz verbleibt als Rückstand, wenn man den Liquor eindampft.

Prüfung. Der *Liquor ammonii succinici* sei klar und verändere kaum blaues und rothes Lackmuspapier. Erhitzt, verflüchtige er sich ohne einen feuerbeständigen Rückstand zu hinterlassen.

Der Liquor sei frei von Schwefelsäure, von Salzsäure, von Salpetersäure, von Oxalsäure und von Metallen (s. Bernsteinsäure). Es trete ferner bei dem Ueberschichten mit einem gleichen Volumen Alkohols keine Trübung an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten auf: fremde Salze —.

Mit überschüssigem Kalkwasser erwärmt, zeige der Liquor keine Trübung: Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure —.

Versetzt man den Liquor tropfenweise so lange mit verdünnter Eisenchloridlösung, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht, so nehme die über letzterem stehende Flüssigkeit auf Zusatz eines geringen Eisenchloridüberschusses keine Rothfärbung an: Essigsäure —. Fügt man zu dieser Mischung alsdann noch etwas mehr Eisenchloridlösung und hierauf einen Ueberschuss an Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich bei reinem Liquor alles Eisen als basisches Succinat und Hydroxyd aus, wogegen bei Anwesenheit von Weinsäure, Citronensäure oder Zucker etwas Eisen in Lösung bleibt und in dem ammoniakalischen Filtrate durch Schwefelammonium nachgewiesen werden kann.

Bernsteinsaures Calcium:

$$C^4H^4CaO^4 + 3H^2O \text{ oder } C^2H^4\begin{Bmatrix}CO.O\\CO.O\end{Bmatrix}Ca + 3H^2O,$$

scheidet sich allmälig in Nadeln aus, wenn man nicht zu verdünnte Lösungen von Chlorcalcium und bernsteinsaurem Ammonium zusammenbringt. Werden beide Lösungen heiss gemischt, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag: $C^2H^4\begin{Bmatrix}CO.O\\CO.O\end{Bmatrix}Ca + H^2O$. Beide Salze sind in Wasser nur wenig löslich. Sind die beiden zur Herstellung von Calciumsuccinat benutzten Lösungen sehr verdünnt, so findet keine Abscheidung desselben statt.

Bernsteinsaures Baryum: $C^4H^4BaO^4$, bernsteinsaures Strontium: $C^4H^4SrO^4$, bernsteinsaures Blei: $C^4H^4PbO^4$, bernsteinsaures Zink: $C^4H^4ZnO^4$, bernsteinsaures Kupfer: $C^4H^4CuO^4$, bernsteinsaures Quecksilberoxydul: $C^4H^4Hg^2O^4$, bernsteinsaures Quecksilberoxyd: $C^4H^4HgO^4$ *), bernsteinsaures Silber: $C^4H^4Ag^2O^4$, bilden sich als mehr oder minder krystallinische, in Wasser und in Bernsteinsäure nur sehr wenig, in Salpetersäure dagegen leicht lösliche Niederschläge, wenn

*) Quecksilberchloridlösung wird durch Alkalisuccinat nicht gefällt, wohl aber essigsaure und salpetersaure Quecksilberoxydlösung.

man mässig verdünnte Lösungen von Alkalisuccinat und diejenigen der betreffenden Metallsalze zusammenbringt.

Bernsteinsaures Magnesium: $C^4H^4MgO^4 + 6H^2O$, bernsteinsaures Nickel: $C^4H^4NiO^4 + 4H^2O$, und bernsteinsaures Mangan: $C^4H^4MnO^4 + 4H^2O$, bereitet durch Neutralisation von Bernsteinsäure mit den betreffenden Carbonaten, bilden in Wasser lösliche Krystalle.

Basisch bernsteinsaures Eisenoxyd scheidet sich als ein voluminöser roth- oder zimmtbraun gefärbter Niederschlag ab beim Zusammenbringen von Eisenchloridlösung mit Alkalisuccinat. Ein Theil der Bernsteinsäure wird hierbei freigemacht, dagegen das Eisen, bei Anwendung von überschüssigem Alkalisuccinat, vollständig gefällt. Da Mangansalze unter diesen Bedingungen nicht gefällt werden, so bedient man sich bisweilen der bernsteinsauren Ammoniumlösung, um Eisen und Mangan von einander zu scheiden.

Amidobernsteinsäure: $C^2H^3(NH^2)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Asparaginsäure). Diese von der Aethylenbernsteinsäure sich durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Gruppe NH^2: Amidogruppe, ableitende Säure findet sich fertig gebildet in der Zuckerrübenmelasse. Sie entsteht bei der Zersetzung der Eiweisskörper durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder durch Erhitzen derselben mit Brom und Wasser, oder mit Zinnchlorür und Salzsäure; sie wird ferner gebildet bei dem Kochen von Asparagin mit Säuren oder Basen. Die Amidobernsteinsäure krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, welche sich schwer in Wasser (1 : 350), kaum in Alkohol lösen. Sie dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts und verbindet sich, ähnlich wie das Glycocoll (siehe S. 300), mit Säuren und mit Basen zu Salzen.

Asparagin: $C^2H^3(NH^2)\begin{cases}CO.ONH^2\\CO.OH\end{cases} + H^2O$.

(Asparaginsäureamid, Amidobernsteinsäureamid, Althäin.)

Das Asparagin oder das Amidobernsteinsäureamid findet sich fertig gebildet in vielen Pflanzensäften vor; namentlich ist es in solchen Pflanzentheilen enthalten, die sich im Dunkeln entwickelt haben. So kommt es z. B. vor im Spargel, in der Süssholz-, Althee- und Schwarzwurzel, in den Runkelrüben, in den im Dunkeln entwickelten Keimen der Leguminosen, in den entwickelten Leguminosenpflanzen vor der Blüthe, in den Keimen des Getreides etc.

Das Asparagin wird dargestellt durch wiederholtes Extrahiren von Altheewurzel mit kaltem Wasser, Eindampfen der Auszüge auf ein kleines Volum und Umkrystallisiren der nach mehrwöchentlichem Stehen ausgeschiedenen Krystallkrusten aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle.

Geeigneter noch als der Auszug der Altheewurzel ist zur Darstellung von Asparagin der ausgepresste Saft von farblosen Wickenkeimen, welche sich im Keller bis zu 50 bis 60 cm Länge entwickelt haben. Zur Abscheidung der Eiweissstoffe kocht man denselben auf, dampft die filtrirte Lösung zum Syrup ein und reinigt die nach längerer Zeit ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisation.

Das Asparagin bildet farblose, nicht unzersetzt flüchtige, harte rhombische Säulen, welche sich schwer in kaltem Wasser, kaum in Alkohol lösen. Es

dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Mit Säuren und mit Basen verbindet es sich zu Salzen.

Das Asparagin fand zeitweilig eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

II. Aethylidenbernsteinsäure: $\overset{CH^3}{\underset{|}{}}CH\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

(Isobernsteinsäure.)

Die mit der gewöhnlichen oder der Aethylenbernsteinsäure isomere Aethydenbernsteinsäure entsteht, wie S. 357 erörtert, bei dem Kochen von α-Cyanpropionsäure mit Kalilauge.

Die Isobernsteinsäure bildet farblose, in 5 Thln. Wasser lösliche Krystalle, die schon unter 100° sublimiren, bei 130° C. schmelzen und bei 150° C. in Kohlensäureanhydrid und Propionsäure zerfallen. Die Alkalisalze derselben werden durch Eisenchloridlösung nicht gefällt.

Brenzweinsäuren: $C^5H^8O^4$ oder $C^3H^6\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

(Pyroweinsäuren.)

Die vier der Theorie nach möglichen Brenzweinsäuren sind sämmtlich bekannt:

I. Normale Brenzweinsäure: $\begin{matrix}CH^2—CO.OH\\|\\CH^2\\|\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$ (Glutarsäure), entsteht bei dem Kochen von normalem Propylencyanid: $C^3H^6(CN)^2$, mit Kalilauge, und bei der Reduction der Oxyglutarsäure (s. unten) mittelst Jodwasserstoff.

Klinorhombische, bei 96 bis 97° schmelzende, bei 299° unzersetzt siedende Blättchen, die sich bei 14° in 1,2 Thln. Wasser lösen.

Glutaminsäure: $C^3H^5(NH^2)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (normale Amidobrenzweinsäure), findet sich in der Rübenzuckermelasse und in den Kürbiskeimlingen. Sie entsteht ferner bei der Spaltung der Eiweisskörper mit verdünnter Schwefelsäure, sowie mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Farblose, in Wasser schwer lösliche, bei 135 bis 140° C. schmelzende rhombische Pyramiden.

Das dem Asparagin entsprechende, nicht näher bekannte Amid der Glutaminsäure: $C^3H^5(NH^2)\begin{cases}CO.NH^2\\CO.OH\end{cases}$, Glutamin, findet sich in der Rübenzuckermelasse, in den Kürbiskeimlingen und in den Wickenkeimlingen.

II. Gewöhnliche Brenzweinsäure: $\begin{matrix}CH^3—CH—CO.OH\\|\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$ (Methylbernsteinsäure), entsteht durch trockne Destillation der mit Bimssteinpulver gemengten Weinsäure oder durch Erhitzen derselben mit concentrirter Salz-

säure auf 180°. Sie wird ferner gebildet beim Kochen von gewöhnlichem Propylencyanid: $C^3H^6(CN)^2$, mit Kalilauge; bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Brenzcitronensäuren (s. dort); bei dem Schmelzen von Gummigutti mit Aetzkali etc. Kleine, leichtlösliche, farblose, bei 112° C. schmelzende Krystalle, die bei höherer Temperatur in Wasser und Brenzweinsäureanhydrid: $C^5H^6O^3$, eine bei 230° C. siedende Flüssigkeit, zerfallen.

III. Aethylmalonsäure: $CH^3—CH^2—CH\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, entsteht durch Zersetzung von Cyanbuttersäure mit Kalilauge. Vierseitige, leichtlösliche, bei 111,5° C. schmelzende rhombische Prismen, die gegen 160° C. in Kohlensäureanhydrid und in Buttersäure zerfallen.

IV. Dimethylmalonsäure: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$, wird erhalten durch Kochen von Cyanisobuttersäure mit Kalilauge. Leichtlösliche, vierseitige Prismen, welche gegen 120° C. sublimiren und bei 170° C., unter Zersetzung in Kohlensäureanhydrid und Isobuttersäure, schmelzen.

Die kohlenstoffreicheren Glieder der Oxalsäurereihe entstehen, mit Ausnahme der Roccellsäure, bei der Oxydation der Fette und der kohlenstoffreicheren Fettsäuren mittelst Salpetersäure. Die Trennung der hierbei auftretenden verschiedenen Producte geschieht durch fractionirte Krystallisation aus Aether.

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Isomeren dieser Säuren ist meist nur ein Vertreter näher bekannt.

Adipinsäure: $\begin{matrix}CH^2—CH^2—CO.OH\\|\\CH^2—CH^2—CO.OH\end{matrix}$, entsteht beim Kochen von Sebacinsäure mit Salpetersäure, sowie beim Erhitzen von β-Jodpropionsäure (s. S. 347) mit pulverförmigem Silber auf 150° C.

Glasglänzende, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leichtlösliche, bei 148° C. schmelzende Blätter.

Die aus der α-Brompropionsäure mittelst Silber dargestellte Adipinsäure, die Dimethylbernsteinsäure, ist flüssig.

Pimelinsäure: $C^5H^{10}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, wird durch Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali dargestellt. Farblose, trikline, leicht lösliche, bei 114° schmelzende Krystalle.

Korksäure: $C^6H^{12}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Suberinsäure), entsteht bei anhaltendem Kochen von Korksubstanz mit concentrirter Salpetersäure. Farblose Nadeln oder Tafeln, die wenig in kaltem Wasser und in Aether, leicht in Alkohol löslich sind, bei 140° schmelzen und beim Erhitzen mit Barythydrat normales Hexan: C^6H^{14}, liefern.

Isomere, bei 95° C., bezüglich bei 146,5° C. schmelzende Korksäuren entstehen bei der Einwirkung von fein vertheiltem Silber auf Bromisobuttersäure; weitere Isomere werden gebildet bei der entsprechenden Behandlung der Bromnormalbuttersäure.

Azelaïnsäure: $C^7H^{14}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Lepargylsäure), entsteht bei der Oxydation des Ricinusöles. Glänzende Blätter oder Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, bei 106° C. schmelzen und mit Aetzbaryt erhitzt normales Heptan, C^7H^{16}, liefern.

Sebacinsäure: $C^8H^{16}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Ipomsäure), wird gebildet beim Kochen von Jalappenharz, Wallrath oder Stearinsäure mit Salpetersäure. Am leichtesten wird sie durch trockne Destillation der Oelsäure erhalten. Glänzende, bei 127° C. schmelzende Blätter.

Brassylsäure: $C^9H^{18}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, bildet farblose, bei 108,5° C. schmelzende Schuppen. Sie entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Behenolsäure.

Roccellsäure: $C^{15}H^{30}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, kommt in *Roccella tinctoria* vor und kann daraus durch Ammoniak extrahirt werden. Farblose, in Wasser unlösliche, bei 132° C. schmelzende Prismen.

---

3. Dreibasische Säuren: $C^nH^{2n+1}(CO.OH)^3$.

Von der allgemeinen Formel $C^nH^{2n+1}(CO.OH)^3$ ist bis jetzt nur eine Säure bekannt, die Tricarballylsäure oder Glyceryltricarbonsäure: $C^3H^5(CO.OH)^3$. Dieselbe ist aufzufassen als Propan: C^3H^8, in welchem drei Atome Wasserstoff durch Carboxyl: CO.OH, ersetzt sind.

Die Tricarballylsäure: $C^6H^8O^6$ oder $C^3H^5(CO.OH)^3$, findet sich fertig gebildet im Safte der Zuckerrübe. Künstlich wird dieselbe erhalten durch Ueberführung von Glyceryltribromid oder Tribromhydrin: $C^3H^5Br^3$ (vergl. S. 189), mittelst Cyankalium in Glyceryltricyanid oder Tricyanhydrin: $C^3H^5(CN)^3$, und Zersetzen des letzteren durch Kochen mit Kalilauge. Die Tricarballylsäure wird ferner gebildet durch Reduction der Citronensäure: $C^6H^8O^7$, mittelst Jodwasserstoff und durch Behandlung der Aconitsäure: $C^6H^6O^6$, mit nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam).

Die Tricarballylsäure bildet farblose, rhombische Prismen, welche bei 157 bis 158° C. schmelzen und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

Vier- und mehrbasische Säuren, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ableiten, sind bis jetzt nicht bekannt.

---

4. Alkoholsäuren.

Mit dem Namen Alkoholsäuren bezeichnet man eine Gruppe organischer Verbindungen, welche in Folge des gleichzeitigen Vorhandenseins von Carboxylgruppen: CO.OH, und von Hydroxylgruppen: OH, sowohl den Charakter von Säuren, als auch zum Theil den von Alkoholen tragen. Es lassen sich die Alkoholsäuren daher auffassen sowohl als Kohlenwasserstoffe, in denen gleichzeitig Wasserstoffatome durch Carboxyl: CO.OH, und durch Hydroxyl: OH, ersetzt sind, als auch als organische Säuren, in welchen ein Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Hydroxyl: OH, stattgefunden hat, z. B.:

C^2H^6	$C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^3\begin{cases}CO.OH\\OH\\CO.OH\end{cases}$
Aethan	Milchsäure	Aepfelsäure

$CH^3{-}CO.OH$	$CH^2\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$
Essigsäure	Glycolsäure oder Oxyessigsäure

$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^3\begin{cases}CO.OH\\OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^2\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\\CO.OH\end{cases}$
Bernsteinsäure	Aepfelsäure oder Oxybernsteinsäure	Weinsäure oder Dioxybernsteinsäure

Entsprechend letzterer Ableitung bezeichnet man die Alkoholsäuren auch als Hydroxysäuren oder Oxysäuren, da die empirischen Formeln derselben sich von denen der entsprechenden Säuren nur durch einen Mehrgehalt an Sauerstoffatomen unterscheiden, z. B.:

$C^4H^6O^4$ Bernsteinsäure,
$C^4H^6O^5$ Aepfelsäure oder Oxybernsteinsäure,
$C^4H^6O^6$ Weinsäure oder Dioxybernsteinsäure.

Die Basicität der Alkoholsäuren bemisst sich, wie die der organischen Säuren überhaupt, nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen. Da die Alkoholsäuren ausser Carboxylgruppen aber auch noch gleichzeitig Hydroxylgruppen enthalten, so differenzirt man dieselben, entsprechend den Alkoholen (s. S. 123), auch nach der Atomigkeit. Letztere bemisst sich, ebenso wie bei den Alkoholen, nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxyle: OH, wobei jedoch sowohl die innerhalb der Carboxylgruppen: CO.OH, vorhandenen Hydroxyle — Säurehydroxylgruppen —, als auch die, welche als wirkliche Hydroxylgruppen — Alkoholhydroxylgruppen — in den Alkoholsäuren fungiren, in Betracht kommen. So ist z. B. die Milchsäure als eine einbasische und zweiatomige Säure zu bezeichnen, da sie eine Carboxylgruppe: CO.OH, und zwei Hydroxyle: OH, enthält, nämlich je eine Alkohol- und eine Säurehydroxylgruppe; die Aepfelsäure als eine zweibasische und dreiatomige Säure, denn sie enthält zwei Carboxylgruppen: CO.OH, und drei Hydroxyle: OH, nämlich eine Alkoholhydroxylgruppe und zwei Säurehydroxyle; die Weinsäure als eine zweibasische und vieratomige Säure, da sie zwei Carboxylgruppen und vier Hydroxyle enthält, nämlich zwei Alkoholhydroxylgruppen und zwei Säurehydroxyle:

$C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.\mathit{OH}\end{cases}$	$C^2H^3\begin{cases}CO.\mathit{OH}\\OH\\CO.\mathit{OH}\end{cases}$	$C^2H^2\begin{cases}CO.\mathit{OH}\\OH\\OH\\CO.\mathit{OH}\end{cases}$
Milchsäure einbasisch, zweiatomig	Aepfelsäure zweibasisch, dreiatomig	Weinsäure zweibasisch, vieratomig

Bei der Neutralisation der Alkoholsäuren mit Basen können auf dem Wege der Salzbildung gewöhnlich nur die Wasserstoffatome der

Carboxylgruppen: CO.OH, durch Metall ersetzt werden, nicht dagegen die Wasserstoffatome der Alkoholhydroxylgruppen: OH, z. B.:

$$C^2H^2\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,KOH = C^2H^2\begin{cases}CO.OK\\OH\\OH\\CO.OK\end{cases} + 2\,H^2O$$

Weinsäure — Kaliumhydroxyd — Weinsaures Kalium — Wasser

Die Wasserstoffatome der Alkoholhydroxylgruppen können in den Alkoholsäuren, entsprechend den Alkoholen, dagegen leicht durch Alkohol- oder durch Säureradicale ersetzt werden, z. B.:

$$C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + C^2H^3OCl = C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\CO.OH\end{cases} + HCl$$

Milchsäure — Acetylchlorid — Acetylmilchsäure — Chlorwasserstoff

Ein Ersatz der Wasserstoffatome der Alkoholhydroxylgruppen durch Metall findet meist nur statt bei der Einwirkung von Kalium- oder Natriummetall auf die Salze oder Aether der Alkoholsäuren, und auch hier nur schwierig und unvollständig.

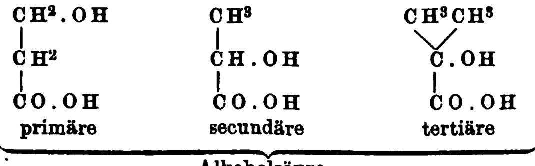
α. Einbasische und zweiatomige Säuren:

$$C^nH^{2n}O^3 \text{ oder } C^nH^{2n}\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}.$$

(Glycolsäure- oder Milchsäurereihe.)

Die Alkoholsäuren der allgemeinen Formel $C^nH^{2n}O^3$, welche man nach ihren Anfangsgliedern auch als die Glycolsäure- oder Milchsäurereihe bezeichnet, leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ab durch gleichzeitigen Ersatz je eines Wasserstoffatomes durch Hydroxyl und durch Carboxyl. Da sich die empirischen Formeln dieser Säurereihe von denen der Fettsäuren nur durch einen Mehrgehalt eines Atomes Sauerstoff unterscheiden, bedingt durch den Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Hydroxyl: OH, so bezeichnet man dieselben auch als Oxyfettsäuren oder Hydroxyfettsäuren.

Je nach der Stellung, welche die Alkoholhydroxylgruppe an dem Kohlenstoffkerne der Säuren der Milchsäurereihe einnimmt, unterscheidet man, wie bei den einatomigen Alkoholen (s. S. 125 u. f.), zwischen primären, secundären und tertiären Alkoholsäuren, z. B.:



Alkoholsäure.

Diese primären, secundären und tertiären Alkoholsäuren charakterisiren sich, ähnlich wie die primären, secundären und tertiären einatomi-

gen Alkohole (s. S. 125 u. f.) durch das Verhalten bei der Oxydation. Hierbei liefern die **primären**, die Gruppe $CH^2.OH$ enthaltenden Alkoholsäuren: zweibasische Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalte, z. B.:

$$\begin{array}{ccccccc} \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} & + & 2O & = & \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} & + & H^2O \\ \text{Glycolsäure} & & \text{Sauerstoff} & & \text{Oxalsäure} & & \text{Wasser} \end{array}$$

die **secundären**, die Gruppe $CH.OH$ enthaltenden Alkoholsäuren Kohlensäureanhydrid und eine einbasische Fettsäure, z. B.:

$$\begin{array}{ccccccccc} \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} & + & 2O & = & \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array} & + & CO^2 & + & H^2O \\ \text{Milchsäure} & & \text{Sauerstoff} & & \text{Essigsäure} & & \text{Kohlensäure-anhydrid} & & \text{Wasser} \end{array}$$

die **tertiären**, die Gruppe $C.OH$ enthaltenden Alkoholsäuren: Kohlensäureanhydrid und ein Keton, z. B.:

$$\begin{array}{ccccccccc} \begin{array}{l} CH^3\,CH^3 \\ \;\;\diagdown\diagup \\ \;\;C.OH \\ \;\;| \\ \;\;CO.OH \end{array} & + & O & = & \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} & + & CO^2 & + & H^2O \\ \text{Oxyiso-buttersäure} & & \text{Sauerstoff} & & \text{Aceton} & & \text{Kohlensäure-anhydrid} & & \text{Wasser} \end{array}$$

Die Zahl der Isomeren ist bei den kohlenstoffreicheren Gliedern der Glycolsäurereihe, bedingt durch die verschiedene Stellung der Hydroxylgruppe und Carboxylgruppe zu einander, eine sehr beträchtliche. Je nach dem Grade der Entfernung derselben von einander bezeichnet man die verschiedenen Isomeren als α-, β-, γ- etc., z. B.:

$$\underbrace{\begin{array}{ccc} \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} & \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} & \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} \\ \alpha\text{-} & \beta\text{-} & \gamma\text{-} \end{array}}_{\text{Oxybuttersäure.}}$$

Vorkommen und Bildung der Säuren der Glycolsäurereihe.

Die Säuren der Glycolsäurereihe finden sich in der Natur nur spärlich im fertig gebildeten Zustande vor. Von den Darstellungsmethoden derselben auf künstlichem Wege sind die nachstehenden von grösserem Interesse:

1. Durch Oxydation der Glycole, welche die primäre Alkoholgruppe $CH^2.OH$ wenigstens einmal enthalten, mittelst verdünnter Salpetersäure oder durch den Sauerstoff der Luft, bei Gegenwart von Platinschwamm, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + 2O = \begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + H^2O$$

Aethylenglycol — Sauerstoff — Glycolsäure — Wasser

2. Durch Kochen der Monohalogensubstitutionsproducte der Fettsäuren mit Wasser, oder mit Kalilauge, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CO.OH \end{array} + H^2O = \begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + HCl$$

Monochloressigsäure — Wasser — Glycolsäure — Chlorwasserstoff

Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure werden die Glieder der Glycolsäurereihe in Monobromsubstitutionsproducte der Fettsäuren, durch Jodwasserstoffsäure in die Fettsäuren selbst zurückverwandelt, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + HBr = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CO.OH \end{array} + H^2O$$

Milchsäure — Bromwasserstoff — α-Brompropionsäure — Wasser

$$\begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2HJ = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2J + H^2O$$

Glycolsäure — Jodwasserstoff — Essigsäure — Jod — Wasser

3. Durch Einwirkung starker Cyanwasserstoffsäure auf die Aldehyde und Ketone, und Erhitzen der hierbei zunächst entstehenden Additionsproducte mit starker Salzsäure oder mit Kalilauge, z. B.:

a. $$CH^3-COH + CNH = CH^3-CH\begin{cases} OH \\ CN \end{cases}$$

Acetaldehyd — Cyanwasserstoff — Cyanwasserstoff-Aldehyd

b. $$CH^3-CH\begin{cases} OH \\ CN \end{cases} + 2H^2O + HCl = CH^3-CH\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases} + NH^4Cl$$

Cyanwasserstoff-Aldehyd — Wasser — Chlorwasserstoff — Milchsäure — Chlorammonium

a. $$\begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>CO + CNH = \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C(OH)-CN$$

Aceton — Cyanwasserstoff — Aceton-Cyanwasserstoff

b. $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C(OH){-}CN \quad + \quad 2H^2O \quad + \quad HCl$

Aceton-Cyanwasserstoff — Wasser — Chlorwasserstoff

$= \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C(OH){-}CO.OH \quad + \quad NH^4Cl$

Oxyisobuttersäure — Chlorammonium

4. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidofettsäuren, z. B.:

$\begin{matrix} CH^2.NH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \quad + \quad HNO^2 \quad = \quad \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \quad + \quad H^2O \quad + \quad 2N$

Amidoessigsäure — Salpetrige Säure — Glycolsäure — Wasser — Stickstoff

Als Amidosäuren oder Aminsäuren bezeichnet man organische Säuren, in denen ein Atom Wasserstoff des Kohlenwasserstoffrestes durch die Amidogruppe oder Amingruppe: NH^2, ersetzt ist. Die Amidosäuren lassen sich auch auffassen als Oxysäuren, deren Alkoholhydroxyl durch NH^2 vertreten ist, z. B.:

$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^2.NH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \qquad C^2H^3(OH)\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} \qquad C^2H^3(NH^2)\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$

Glycolsäure — Amidoessigsäure — Aepfelsäure — Asparaginsäure

Zu den Amidosäuren zählt die bereits früher beschriebene Amidoessigsäure, Amidopropionsäure, Amidovaleriansäure, Amidocapronsäure, Amidobernsteinsäure etc.

5. Durch Einwirkung der Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale auf Oxalsäureäthyläther, bei Gegenwart von metallischem Zink, und Zersetzung des hierbei entstehenden Productes durch Wasser oder Kalilauge.

Eigenschaften. Die Glieder der Glycolsäurereihe sind, mit Ausnahme der bis jetzt noch nicht im entwässerten Zustande dargestellten Milchsäuren, feste, krystallisirbare, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, farblose Körper, welche meist ohne Zersetzung schmelzen, sich aber nicht ohne Zersetzung destilliren lassen. Erhitzt man die Säuren der Glycolsäurereihe, so entstehen, unter Austritt von Wasser, anhydridartige Verbindungen verschiedener Art, je nachdem das Alkohol- oder das Säurehydroxyl oder beide die Elemente des austretenden Wassers liefern, z. B. liefert hierbei die Glycolsäure folgende anhydridartige Verbindungen:

$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^2\langle^{OH}_{CO} \\ \quad\quad\rangle O \\ CH^2\langle^{CO}_{OH} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^2—CO.OH \\ \rangle O \\ CH^2—CO.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^2 \\ | \quad \rangle O \\ CO \end{matrix}$$

Glycolsäure — Glycolsäure-anhydrid — Diglycolsäure — Glycolid

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säuren der Glycolsäurereihe werden die beiden in denselben vorhandenen Hydroxyle durch Chlor ersetzt, z. B.:

$$C^2H^4\langle^{OH}_{CO.OH} + 2\,PCl^5$$

Milchsäure — Phosphorpentachlorid

$$= C^2H^4\langle^{Cl}_{CO.Cl} + 2\,POCl^3 + 2\,HCl$$

Lactylchlorid — Phosphoroxychlorid — Chlorwasserstoff

Von den Säuren der Glycolsäurereihe sind bis jetzt isolirt:

Glycolsäure . . .	$C^2H^4O^3$	oder	$CH^2\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$
Milchsäuren . . .	$C^3H^6O^3$	„	$C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$
Oxybuttersäuren .	$C^4H^8O^3$	„	$C^3H^6\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$
Oxyvaleriansäuren	$C^5H^{10}O^3$	„	$C^4H^8\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$
Oxycapronsäuren .	$C^6H^{12}O^3$	„	$C^5H^{10}\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$

Glycolsäure: $C^2H^4O^3$ oder $CH^2\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ (Oxyessigsäure), findet sich fertig gebildet in den unreifen Weintrauben und in den Blättern des wilden Weines (*Ampelopsis hederacea*). Künstlich wird dieselbe erhalten, ausser nach den im Vorstehenden erörterten Bildungsweisen aus Aethylenglycol, Monochloressigsäure, Amidoessigsäure und Oxalsäure (s. S. 351), durch langsame Oxydation des Aethylalkohols mittelst Salpetersäure, bei gewöhnlicher Temperatur.

Am einfachsten erhält man die Glycolsäure durch Kochen von Monochloressigsäure mit Wasser am Rückflusskühler, und Eindampfen des erzielten Productes zum Syrup.

Die Glycolsäure wird meist als dicker Syrup erhalten, welcher über Schwefelsäure allmälig zu farblosen, zerfliesslichen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 80° C. schmelzenden Krystallen erstarrt. Bei längerem Erhitzen auf 100° verflüchtigt sie sich allmälig. Oxydirende Agentien verwandeln die Glycolsäure in Oxalsäure. Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bilden daraus Monochlor-, bezüglich Monobromessigsäure; Jodwasserstoff erzeugt Essigsäure.

Milchsäuren: $C^3H^6O^3$ oder $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$.

(Oxypropionsäuren.)

Von den Milchsäuren (Oxypropionsäuren) sind zwei Structurisomere bekannt, welche der α- und β-Halogenpropionsäure entsprechen und leicht auch daraus durch Einwirkung von Kalilauge oder von feuchtem Silberoxyd erhalten werden können.

CH^3	CH^3	CH^2J	$CH^2.OH$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
$CHBr$	$CH.OH$	CH^2	CH^2
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
α-Brompropionsäure	α-Oxypropionsäure	β-Jodpropionsäure	β-Oxypropionsäure

Da die α-Oxypropionsäure die Gruppe $CH^3—CH\langle$, das sogenannte Aethyliden (s. S. 117), enthält, so bezeichnet man dieselbe gewöhnlich als Aethylidenmilchsäure, die β-Oxypropionsäure, welche die Gruppe $\overset{|}{C}H^2—\overset{|}{C}H^2$, das Aethylen, enthält, dagegen als Aethylenmilchsäure.

Ausser diesen beiden structurisomeren Milchsäuren, der Aethylidenmilchsäure und der Aethylenmilchsäure, ist noch eine dritte Milchsäure bekannt, die mit der Aethylidenmilchsäure nur physikalisch isomere Paramilchsäure oder Fleischmilchsäure, welche die gleiche Constitution wie die Aethylidenmilchsäure besitzt, sich von letzterer, welche optisch inactiv ist, aber dadurch unterscheidet, dass sie den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt.

I. Aethylidenmilchsäuren: $CH^3—CH\langle{}^{OH}_{CO.OH}$.

(C: 40,0; H: 6,67; O: 53,33.)

1. Optisch inactive Aethylidenmilchsäure.

Syn.: *Acidum lacticum*, gewöhnliche Milchsäure, Gährungsmilchsäure, α-Oxypropionsäure.

Geschichtliches. Die Milchsäure ist im Jahre 1780 von Scheele in der sauren Milch entdeckt worden, deren Sauerwerden früher auf eine Bildung von Essigsäure zurückgeführt wurde. Ihre Zusammensetzung stellten Mitscherlich und Liebig im Jahre 1832 fest, ihre Constitution, sowie die ihrer Isomeren ist erst in der neueren

Zeit besonders durch die Arbeiten von Strecker, Wislicenus und Erlenmeyer, bekannt geworden.

Vorkommen. Die Aethylidenmilchsäure, gewöhnlich schlechtweg Milchsäure genannt, findet sich, wie es scheint, nicht fertig gebildet im Pflanzen- und Thierorganismus vor, sondern tritt nur auf als ein Zersetzungsproduct des Zuckers, Inosits, Gummis, Stärkemehls und anderer organischer Stoffe, welches erst unter dem Einflusse der Gährung und Fäulniss gebildet wird. Auf letztere Zersetzungsprocesse ist das Vorkommen von Milchsäure zurückzuführen in dem Magensafte, in der sauren Milch, im Sauerkraute, in den sauren Gurken, in der Lohbrühe, in dem Sauerwasser der Stärkefabriken, in verdorbenen Weinen, in eingemachten Früchten, in Pflanzenextracten, im Opium etc.

Bildung. Auf künstlichem Wege wird die Milchsäure erzeugt durch Oxydation des α-Propylenglycols: $CH^3{-}CH(OH){-}CH^2.OH$, mit Salpetersäure; durch Kochen von α-Chlor- oder α-Brompropionsäure mit Kalilauge (s. oben); durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure auf Acetaldehyd (s. S. 371); durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Amidopropionsäure (α-Alanin, S. 302):

$$\underset{\alpha\text{-Alanin}}{CH^3{-}CH\left\langle\begin{matrix}NH^2\\CO.OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO^2}$$

$$= \underset{\text{Aethylidenmilchsäure}}{CH^3{-}CH\left\langle\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Stickstoff}}{2N} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O};$$

durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Brenztraubensäure:

$$\underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH^3{-}CO{-}CO.OH} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} = \underset{\text{Aethylidenmilchsäure}}{CH^3{-}CH\left\langle\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.};$$

durch Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Rohrzucker bei 150° C.; durch Erhitzen von Traubenzucker (500 g) mit Natronlauge vom specif. Gewichte 1,34 (1/2 Liter) auf etwa 96° C.; durch Spaltung der Isoäpfelsäure durch Erhitzen; etc.

Darstellung. Die praktische Darstellung der Milchsäure geschieht ausschliesslich durch die Milchsäuregährung (s. S. 172) des Zuckers. Zu diesem Zwecke löst man 3 kg Rohrzucker und 15 g Weinsäure in 17 Liter heissen Wassers auf, lässt diese Lösung zur vollständigen Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker einige Tage stehen, setzt alsdann 100 g alten Käse oder faules Fleisch und 1200 g Zinkoxyd zu, welche in 4 Liter saurer Milch fein vertheilt sind, und lässt die Masse unter zeitweiligem Umrühren 8 bis 10 Tage bei einer Temperatur von 30 bis 35° C. stehen (vergl. S. 305). Die Gährung ist beendet, sobald die anfangs dünnflüssige Masse sich in einen steifen Brei von milchsaurem Zink, dem etwas Mannit beigemengt ist, verwandelt hat. Die Masse wird alsdann durch Aufkochen in Lösung gebracht, filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das abgeschiedene milchsaure Zink wird hierauf

durch Umkrystallisiren gereinigt und schliesslich die heisse Lösung desselben mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt. Die von dem ausgeschiedenen Schwefelzink abfiltrirte Lösung verdampft man alsdann im Wasserbade bis zum dünnen Syrup, lässt erkalten und trennt die Milchsäure von noch beigemengtem Zinksalze und Mannit durch Extrahiren mit Aether. Die so erzielte ätherische Milchsäurelösung wird hierauf durch Destillation von Aether befreit und der Rückstand schliesslich noch einige Zeit in offener Schale im Wasserbade erwärmt, bis die erkaltete Säure das specif. Gewicht 1,24 besitzt — das specif. Gewicht der im Handel befindlichen Milchsäure beträgt gewöhnlich nur 1,21, entsprechend einem Gehalte von 75 Proc. $C^3H^6O^3$ —.

Eigenschaften. Die Aethylidenmilchsäure ist bis jetzt noch nicht im völlig entwässerten Zustande dargestellt worden, da schon bei starker Concentration ihrer wässerigen Lösung ein Theil derselben, unter Abgabe von Wasser, eine Zersetzung erleidet (s. unten). In möglichst concentrirtem Zustande bildet die Milchsäure eine farb- und geruchlose, stark sauer schmeckende und reagirende, hygroskopische, syrupartige Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,2485 bei 15° C. Durch starke Abkühlung kann die Milchsäure nicht zum Erstarren gebracht werden.

In Wasser, Alkohol und Aether ist die Milchsäure in allen Verhältnissen löslich, dagegen löst sie sich nicht in Petroleumbenzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Die Milchsäure lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren, obschon mit Wasserdämpfen sich beträchtliche Mengen davon verflüchtigen. Erhitzt man dieselbe, so geht sie bei 130 bis 140° C., unter Abspaltung von Wasser, mit welchem etwas Milchsäure überdestillirt, in Dimilchsäure:

$$C^6H^{10}O^5 \text{ oder } \begin{array}{ll} CH^3\text{—}CH.OH & CO.OH \\ \quad\quad | & \;| \\ \quad\quad CO\,.\,O\,. & CH\text{—}CH^3 \end{array}$$

(Dilactylsäure, Milchsäure-Lactyläther), über:

$$2\,C^3H^6O^3 = C^6H^{10}O^5 + H^2O.$$

Letztere Verbindung entsteht auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man syrupförmige Milchsäure über Schwefelsäure aufbewahrt, und zwar noch ehe die Milchsäure vollkommen entwässert ist. Aus diesem Verhalten findet der Umstand eine Erklärung, dass die Milchsäure bisher nicht im reinen, vollkommen entwässerten Zustande dargestellt werden konnte.

Die Dimilchsäure bildet eine gelbliche, amorphe, in der Wärme zähe Masse, welche in Alkohol und in Aether leicht löslich ist, sich aber kaum in kaltem Wasser löst. Beim Kochen mit Wasser oder Aetzalkalien geht sie wieder in Milchsäure über. Erhitzt man die Dimilchsäure oder die Milchsäure selbst über 150° C., so geht sie unter weiterer Wasserabgabe in Lactid:

$$C^6H^8O^4 \text{ oder } \begin{array}{l} CH^3-CH.O.CO \\ \quad\;\;\, | \qquad\quad | \\ \quad\;\; CO.O.CH-CH^3 \end{array}$$

(Milchsäureanhydrid), über:

$$2\,C^3H^6O^3 = C^6H^8O^4 + 2\,H^2O.$$

Das **Lactid** bildet in Wasser unlösliche, rhombische Tafeln, welche bei 124,5° C. schmelzen und bei 255° C. sieden.

Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt die Milchsäure mit blasser Flamme, unter Zurücklassung einer geringen Menge leicht verbrennlicher Kohle.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Milchsäure in jedem Verhältnisse, ohne Zersetzung; letztere tritt, unter Schwärzung, erst beim Erwärmen ein. Mässig verdünnte Schwefelsäure spaltet die Milchsäure bei 120 bis 130° C. in Acetaldehyd und Ameisensäure:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH^3-CH\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}} = \underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ COH \end{array}} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{H.CO.OH}$$

Concentrirteste Salpetersäure oder ein Gemisch aus concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure führt die Milchsäure in **Salpetersäure-Milchsäure**: $CH^3-CH\begin{cases} O(NO^2) \\ CO.OH \end{cases}$ (Nitromilchsäure), über, eine ölige, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit.

Durch Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure wird die Milchsäure in α-Brompropionsäure: $CH^3-CH\begin{cases} Br \\ CO.OH \end{cases}$, verwandelt (siehe S. 302). Jodwasserstoffsäure führt sie in Propionsäure über.

Phosphorpentachlorid erzeugt aus Milchsäure **Lactylchlorid**: $CH^3-CH\begin{cases} Cl \\ CO.Cl \end{cases}$ (α-Chlorpropionylchlorid), welches durch Wasser in α-Chlorpropionsäure: $CH^3-CH\begin{cases} Cl \\ CO.OH \end{cases}$, umgewandelt wird (siehe S. 302).

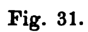
Bei der Einwirkung oxydirender Agentien zerfällt die Milchsäure jedenfalls zunächst in Acetaldehyd und Ameisensäure, welche ihrerseits dann eine weitere Umwandlung in Essigsäure, bezüglich Kohlensäureanhydrid und Wasser erleiden. Im letzteren Sinne wirkt z. B. Chromsäure auf Milchsäure ein, während beim Vermischen derselben mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium sich ein starker Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar macht. Chlor und Brom wirken auf wässerige Milchsäure ähnlich wie Oxydationsmittel.

Durch Einwirkung thierischer Fermente geht die Milchsäure, am glattesten, wenn sie an Calcium gebunden ist, in Buttersäure über, unter

Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff (siehe S. 305). Durch Spaltpilze wird das milchsaure Calcium in propionsaures und essigsaures Salz verwandelt.

Erkennung. Die Milchsäure zeichnet sich durch keine charakteristischen Reactionen aus; zum Nachweise kleiner Mengen derselben dienen daher die charakteristischen Formen, welche das Calcium- und Zinksalz unter dem Mikroskope zeigen.

Von anderen Säuren unterscheidet sich die Milchsäure durch die syrupartige Form, die vollständige Geruchlosigkeit, die leichte Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether und die Entwickelung von Acetaldehydgeruch beim Vermischen derselben mit übermangansaurer Kaliumlösung. Essigsaure Bleilösung verursacht, selbst auf Zusatz von Ammoniak, keine Fällung — Unterschied von Aepfelsäure, Glycolsäure etc. Eisenchloridlösung verursacht ebenfalls, auch bei Zusatz von Ammoniak, keine Fällung. Kocht man die ammoniakalische, mit Eisenchlorid versetzte Milchsäurelösung, so färbt sie sich zunächst rothbraun und scheidet alsdann Eisenhydroxyd ab. Gypswasser, Kalkwasser und Chlorcalciumlösung erzeugen in der Lösung der Milchsäure und in der ihrer Salze, weder in der Kälte noch beim Kochen, eine Fällung.


Fig. 31.



Nachweis der Milchsäure im Harn. Ein möglichst grosses Quantum des zu prüfenden Harnes werde mit Kalkmilch schwach alkalisch gemacht, nach dem Aufkochen filtrirt und das Filtrat zum Syrup eingedampft. Der Verdampfungsrückstand werde hierauf mit heissem Alkohol extrahirt, die Lösung filtrirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand abermals mit heissem, starkem Alkohol ausgezogen. Die auf diese Weise erzielte Lösung werde alsdann nach der Filtration, zur Ausscheidung des milchsauren Calciums, einige Tage bei Seite gestellt. Ist in dem zu prüfenden Harne so wenig Milchsäure vorhanden, dass sich keine Krystalle ausscheiden, so dampfe man die Lösung abermals zum Syrup ein, vermische diesen mit starkem Alkohol, filtrire von dem Ausgeschiedenen ab und versetze die klare Flüssigkeit in einem verschliessbaren Gefässe nach und nach mit kleinen Mengen Aethers. Das gelöste milchsaure Calcium scheidet sich hierdurch, selbst wenn es auch nur in Spuren vorhanden ist, aus, und kann alsdann unter dem Mikroskope an seinen charakteristischen Formen (Fig. 31) — zarte, zu Büscheln oder Rosetten gruppirte Nadeln — erkannt werden.

Prüfung der officinellen Milchsäure.

Die Reinheit der officinellen Milchsäure ergiebt sich zunächst durch das Aeussere: die syrupartige Consistenz und die vollständige Farb- und Geruchlosigkeit, letztere auch in der Wärme. Sie sei ferner vollständig flüchtig (vgl. oben) und löse sich klar in Wasser, Alkohol und Aether.

Die *Pharm. germ.* fordert ein specif. Gewicht von 1,24, welches *in praxi* jedoch selten von der Handelswaare, die gewöhnlich nur 1,21 zeigt, erreicht wird.

Die wässerige Lösung der Milchsäure (1 : 10) werde weder durch Chlorbaryumlösung: Schwefelsäure —, noch durch salpetersaure Silberlösung: Salzsäure —, noch durch oxalsaure Ammoniumlösung: Calciumverbindungen —, noch durch Schwefelwasserstoff: Metalle —, noch durch überschüssiges Kalkwasser, durch letzteres Reagens auch nicht beim Erwärmen: Weinsäure, Citronensäure —, verändert.

Das Vorhandensein von Essigsäure oder Buttersäure würde sich in der Milchsäure durch den Geruch, das von Mannit durch die unvollständige Löslichkeit in Aether, das von Zucker durch die Braunfärbung, welche beim Vermischen mit kalter concentrirter Schwefelsäure allmälig eintritt, bemerkbar machen. Zum Nachweise von Zucker in der Milchsäure kann, nach der Neutralisation derselben mit Kalilauge, auch die Fehling'sche Kupferlösung (s. Traubenzucker), welche beim Kochen damit eventuell rothes Kupferoxydul abscheiden würde, Verwendung finden.

Zur Erkennung von beigemengtem Glycerin dampfe man die Milchsäure mit überschüssigem Zinkoxyd zur Trockne ein und extrahire den Verdampfungsrückstand mit kaltem, absolutem Alkohol, welcher etwa vorhandenes Glycerin löst und nach dem Verdunsten als süssschmeckenden Syrup zurücklässt.

Milchsaure Salze, Lactate.

Die Milchsäure tritt in ihren Salzen — den Lactaten — als einbasische Säure auf, indem bei der Neutralisation derselben mit Carbonaten oder Hydroxyden, wie bereits S. 369 erörtert, nur das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch Metall ersetzt wird. Die milchsauren Salze sind alle in Wasser löslich, und zwar einzelne so leicht, dass sie nur schwierig im krystallisirten Zustande erhalten werden können. Die leicht löslichen Lactate lassen sich durch Neutralisation der Milchsäure mit den betreffenden Metallcarbonaten oder Hydroxyden erhalten, die schwerer löslichen durch Wechselwirkung der Alkali- oder Calciumlactate mit den betreffenden Metallsalzen.

Milchsaures Wismuth: $(C^3H^5O^3)^4Bi^2O$ (*Bismuthum lacticum*). 10 Thle. basisch salpetersauren Wismuths digerire man 1 bis 2 Stunden mit einem Gemische aus 10 Thln. Ammoniakflüssigkeit (von 10 Proc. NH^3) und 10 Thln. Wasser, wasche das gebildete Wismuthhydroxyd sorgfältig aus und trage es im feuchten Zustande ein in 10 Thle. käuflicher Milchsäure (von 1,21 specif. Gewicht), die man zuvor mit der gleichen Menge Wassers verdünnt hat. Die durch gelindes Erwärmen erzielte Lösung werde hierauf filtrirt, mit einem mehrfachen Volum

Alkohol versetzt, das abgeschiedene voluminöse Wismuthlactat gesammelt und nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Auf vorstehende Weise bereitet, bildet das milchsaure Wismuth eine weissliche, zerreibliche, hornartige Masse, welche sich nur zum Theil wieder in Wasser löst.

Das milchsaure Kalium: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OK\end{cases}$, das milchsaure Natrium: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases}$, und das milchsaure Ammonium: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.ONH^4\end{cases}$, sind amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Massen, welche aus ihrer alkoholischen Lösung durch Aether gefällt werden.

Milchsaures Calcium: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ca + 5H^2O$ (Calciumlactat), wird als das directe Product der Milchsäuregährung erhalten, wenn man nach dem auf S. 375 angegebenen Mengenverhältnisse an Stelle von 1200 g Zinkoxyd 1500 g kohlensaures Calcium anwendet. In kleineren Mengen lässt sich das Calciumlactat leicht darstellen durch Sättigung von verdünnter (1 : 5), heisser Milchsäure mit kohlensaurem Calcium. Beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösung scheidet es sich in blumenkohlähnlichen, aus feinen Nadeln bestehenden Massen ab, welche in 9,5 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser löslich sind. Auch in Alkohol löst sich das Calciumlactat, so dass es sich hieraus unter Anwendung von Wärme leicht umkrystallisiren lässt. Bei 100⁰ verliert es sein Krystallwasser vollständig. Mit freier Milchsäure verbindet sich das Calciumlactat zu einem sauren Salze:

$$\left(\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ca + 2C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + 2H^2O\right).$$

Das milchsaure Baryum: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ba$, und das milchsaure Blei: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Pb$, sind nicht krystallisirbar. Das milchsaure Strontium: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Sr + 3H^2O$, ähnelt dem Calciumlactate.

Milchsaures Magnesium:

$$(C^3H^5O^3)^2Mg + 3H^2O \text{ oder } \left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]Mg + 3H^2O.$$

(C: 28,12; H: 3,91; O: 37,50; Mg: 9,38; H^2O: 21,09) oder ($C^6H^{10}O^5$: 63,28; MgO: 15,63; H^2O: 21,09.)

Syn.: *Magnesium lacticum*, Magnesiumlactat.

Darstellung. 1 Thl. käuflicher, reiner Milchsäure werde mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers verdünnt, im Wasserbade auf annähernd 100⁰ C. erhitzt und alsdann mit soviel basisch kohlensaurem Magnesium versetzt, bis die Flüssigkeit neutrale Reaction zeigt. Die Lösung werde hierauf filtrirt, bis zur Salzhaut im Wasserbade eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind schliesslich zu sammeln und nach dem Abtropfen zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen und abermaliges Erkaltenlassen leicht eine weitere Krystallisation von Magnesiumlactat erzielt werden.

Verdampft man die wässerige Lösung des Magnesiumlactats im Wasserbade direct zur Trockne, so bleibt es als eine weisse, glänzende, krystallinische, wasserfreie Masse zurück.

1 Thl. käuflicher Milchsäure vom specifischen Gewichte 1,21 = 75 Proc. $C^3H^6O^3$ liefert der Theorie nach 1,06 krystallisirtes Magnesiumlactat: $\left[C^2H^4\begin{Bmatrix}OH\\CO.O\end{Bmatrix}\right]^2 Mg + 3H^2O$, und 0,841 wasserfreies Salz: $\left[C^2H^4\begin{Bmatrix}OH\\CO.O\end{Bmatrix}\right]^2 Mg$:

$$\underset{180}{2\,C^3H^6O^3} : \underset{256}{[(C^3H^5O^3)^2Mg + 3\,H^2O]} = 0{,}75 : x; \quad x = 1{,}06$$

$$\underset{180}{2\,C^3H^6O^3} : \underset{202}{(C^3H^5O^3)^2Mg} = 0{,}75 : x; \quad x = 0{,}841$$

Eigenschaften. Das milchsaure Magnesium bildet kleine, luftbeständige, leichte, prismatische Krystalle, welche häufig zu Krusten vereinigt sind. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser vollständig, bei höherer Temperatur findet unter Braunfärbung Zersetzung statt, bis schliesslich nach dem Verglimmen der ausgeschiedenen Kohle reines Magnesiumoxyd zurückbleibt. Das Magnesiumlactat löst sich in 30 Thln. kalten und in 4 Thln. heissen Wassers zu einer neutralen, schwach bitterlich schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol ist dasselbe unlöslich.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergiebt sich zunächst durch die weisse Farbe, die krystallinische Beschaffenheit und die vollständige Löslichkeit in Wasser.

In concentrirter Schwefelsäure löse sich das Salz ohne Brausen, ohne Geruch und ohne Bräunung auf: Magnesiumcarbonat, Zucker etc.

Die klare wässerige Lösung des Magnesiumlactats werde weder durch Chlorbaryum: Sulfate —, noch durch salpetersaures Silber: Chloride —, noch durch Schwefelwasserstoff: Metalle —, noch durch essigsaure Bleilösung: Weinsäure, Citronensäure etc. — verändert. Ueber die Prüfung auf Kalksalz s. I. anorgan. Thl., S. 546 u. 550.

Der Gehalt an Magnesiumoxyd betrage im Magnesiumlactat möglichst annähernd 15,63 Proc. Die Bestimmung geschieht durch vorsichtiges Glühen des mit Salpetersäure durchfeuchteten Salzes und Wägen des weissgebrannten Rückstandes.

Milchsaures Zink:

$$(C^3H^5O^3)^2Zn + 3\,H^2O \text{ oder } \left[C^2H^4\begin{Bmatrix}OH\\CO.O\end{Bmatrix}\right]^2 Zn + 3\,H^2O.$$

(C: 24,24; H: 3,37; O: 32,32; Zn: 21,89; H^2O: 18,18) oder ($C^6H^{10}O^5$: 54,55; ZnO: 27,27; H^2O: 18,18.)

Syn.: *Zincum lacticum*, Zinklactat.

Darstellung. Das milchsaure Zink pflegt gewöhnlich direct durch Milchsäuregährung (s. S. 375) erzeugt und alsdann nur durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser gereinigt zu werden. Auch durch Kochen von basisch kohlensaurem Zink mit verdünnter Milchsäure (vergl. Magnesiumlactat), oder durch Wechselwirkung zwischen Calciumlactat und Chlorzink (vergl. Eisenlactat), kann das milchsaure Zink bereitet werden.

Eigenschaften. Von allen Salzen der Aethylidenmilchsäure besitzt das Zinksalz die grösste Krystallisationsfähigkeit. Dasselbe krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, wohlausgebildeten, vierseitigen rhombischen Säulen, welche häufig zu Krystallkrusten vereinigt sind. Das Zinklactat verliert sein Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure und bei 100° C. vollständig. Entwässert, lässt es sich bis auf 200° C. erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Letztere tritt erst bei höherer Temperatur ein, ohne dass das Salz jedoch dabei schmilzt.

Das milchsaure Zink löst sich bei 15° C. in 60 Thln., bei 100° C. in etwa 6 Thln. Wasser zu einer sauer reagirenden, schwach metallisch, etwas zusammenziehend schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol ist das Salz nur wenig löslich.

Aus der wässerigen Lösung des Zinklactates scheidet Schwefelwasserstoff das Zink vollständig ab.

Prüfung. Das milchsaure Zink bilde ungefärbte Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver, welches in 60 Thln. Wasser vollkommen löslich ist und beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure ohne Brausen eine farblose und geruchlose Masse liefert: Zucker, Buttersäure, Essigsäure etc.

Die wässerige Lösung des milchsauren Zinks werde weder durch Chlorbaryum: Sulfat —, noch durch salpetersaures Silber: Chloride —, noch durch essigsaures Blei: Weinsäure etc. —, getrübt; Schwefelwasserstoff verursache nur eine rein weisse Fällung, ebenso kohlensaures Ammonium. Der durch kohlensaures Ammonium erzeugte Niederschlag löse sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels vollständig wieder auf: fremde Metalle, Calciumsalz —, und erleide die so erzielte ammoniakalische Lösung auf Zusatz von phosphorsaurem Natrium, auch nach längerem Stehen, keine Abscheidung: Magnesiumsalz —.

Der Gehalt an Zinkoxyd betrage im Zinklactat möglichst annähernd 27,27 Proc. Ueber die Bestimmung desselben s. Magnesiumlactat.

Das milchsaure Cadmium: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2 Cd$, krystallisirt in wasserfreien Nadeln; das milchsaure Nickel, das milchsaure Kobalt und das milchsaure Mangan krystallisiren, entsprechend dem Zinklactat, mit 3 Mol. Krystallwasser.

Milchsaures Eisenoxydul:

$$(C^3H^5O^3)^2Fe + 3H^2O \text{ oder } \left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2 Fe + 3H^2O.$$

(C: 25,0; H: 3,47; O: 33,33, Fe: 19,45; H^2O: 18,75) oder ($C^6H^{10}O^5$: 56,25; FeO: 25,0; H^2O: 18,75.)

Ferrum lacticum oxydulatum, *Ferrolactat*, Eisenlactat.

Geschichtliches. Das milchsaure Eisenoxydul ist durch Gélis und Conté im Jahre 1840 in den Arzneischatz eingeführt und später von Engelhardt und Maddrell (1847), welche sich mit dem Studium

der äthylidenmilchsauren Salze überhaupt eingehend beschäftigten, näher untersucht worden.

Die Bereitung des milchsauren Eisenoxyduls kann in verschiedener Weise zur Ausführung gelangen, z. B. indem man Zucker unter Zusatz von Eisenfeile in Milchsäuregährung versetzt, ferner durch Lösen von Eisenfeile in erwärmter, verdünnter Milchsäure, sowie durch Wechselwirkung von Ammonium-, Natrium-, Calcium- oder Baryumlactat und Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung.

Darstellung. Die Darstellung des milchsauren Eisenoxyduls pflegt gewöhnlich nur in chemischen Fabriken zur Ausführung zu gelangen. Zu diesem Zwecke reinigt man zunächst das bei der Milchsäuregährung, unter Anwendung von kohlensaurem Calcium, entstehende Calciumlactat, indem man die nach 8 bis 10 Tagen zu einem Brei erstarrte Masse zunächst abpresst und alsdann den Pressrückstand durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser, unter Zusatz von etwas Kalkmilch, weiter von fremden Beimengungen befreit. Die nach Verlauf einiger Tage aus der genügend concentrirten Lösung angeschossenen Krystalle können hierauf, nach dem Abtropfen, Abspülen mit wenig kaltem Wasser und Abpressen, leicht durch abermalige Umkrystallisation in vollkommen reinen Zustand übergeführt werden. Die Umwandlung des auf diese Weise gewonnenen Calciumlactats in Ferrolactat geschieht in concentrirter wässeriger Lösung durch Eisenchlorür. Zu diesem Behufe löst man das Calciumlactat in der vierfachen Menge kochenden Wassers, versetzt diese Lösung mit einer äquivalenten Menge frisch bereiteter, officineller Eisenchlorürlösung — auf 100 Thle. Calciumlactat 181,8 Thle. Eisenchlorürlösung vom specif. Gewichte 1,226 bis 1,230 — und stellt das Gemisch gut bedeckt 2 bis 3 Tage an einen kühlen Ort:

$$\left[\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^2 Ca + 5\,H^2O\right] + FeCl^2$$

Milchsaures Calcium (308) — Eisenchlorür (127)

$$= \left[\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^2 Fe + 3\,H^2O\right] + CaCl^2 + 2\,H^2O$$

Milchsaures Eisenoxydul (288) — Chlorcalcium — Wasser

Durch die geringe Menge freier Salzsäure, welche in der officinellen Eisenchlorürlösung enthalten ist, wird etwas Milchsäure in Freiheit gesetzt, deren Anwesenheit die Krystallisation des Ferrolactates nur begünstigt. Findet keine Vermehrung der abgeschiedenen Krystalle statt, so trennt man dieselben von der Mutterlauge, zerreibt sie zur Entfernung des anhaftenden Chlorcalciums mit etwas Alkohol, presst sie ab und trocknet sie, nach Wiederholung letzterer Operation, möglichst rasch bei mässiger, 50° C. nicht erreichender Temperatur. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von Alkohol eine neue Krystallisation von Ferrolactat erzeugt werden.

Eigenschaften. Das milchsaure Eisenoxydul bildet grünlichweisse, nadelförmige, meist zu Krusten vereinigte Krystalle, oder ein grünlich-weisses, krystallinisches Pulver. Das Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 48 Thln., bei 100° C. in 12 Thln. Wasser zu einer grünlichen, sauer reagirenden, süsslich-eisenartig schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol ist das Ferrolactat nicht löslich.

Die grünliche Farbe der wässerigen Lösung des Ferrolactats geht, unter Bildung von Ferrilactat, sehr schnell in Gelb und bei längerem Stehen an der Luft in Braun über, ohne dass jedoch hierbei die Abscheidung eines Niederschlages eintritt. Letzteres erfolgt erst bei anhaltendem Kochen. Auch beim Eindampfen erleidet die wässerige Lösung des Ferrolactats eine Veränderung, indem ein hygroskopischer, gelbgrüner, in Wasser ziemlich leicht löslicher Rückstand verbleibt, welcher aus einem Gemenge von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz der Milchsäure und freier Milchsäure, in mehr oder minder verändertem Zustande, besteht.

Kalilauge und Ammoniak scheiden aus der Lösung des milchsauren Eisenoxyduls grünliches Eisenhydroxydul ab; Schwefelwasserstoff bewirkt eine Abscheidung von schwarzem Schwefeleisen, ohne jedoch alles Eisen zu fällen.

Das trockne milchsaure Eisenoxydul erleidet an der Luft keine Veränderung; auch bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure findet keine Abgabe von Krystallwasser statt. Letzteres entweicht vollständig im Vacuum, oder wenn das Salz bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknet wird.

Bei einer Temperatur von 50 bis 60° C. färbt sich das milchsaure Eisenoxydul, unter gleichzeitiger Abgabe von Wasser, braun. Erhält man es längere Zeit auf dieser Temperatur, so wird es zuletzt beinahe schwarz gefärbt und löst sich alsdann, in Folge der Bildung von milchsaurem Eisenoxyd, leicht in Wasser und auch in Alkohol auf. Steigert man die Temperatur beim Trocknen des längere Zeit auf 60° C. erhitzten Salzes auf 120° C., so findet Zersetzung der Milchsäure, unter Entwickelung eines empyreumatischen Geruches, statt.

Prüfung. Das milchsaure Eisenoxydul bilde grünlich-weisse, schwach eigenartig riechende Krystalle oder ein ebensolches krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser (1 : 50) vollständig mit grünlicher oder grünlich-gelber, nicht aber gelber oder brauner Farbe, löst. Die so erzielte klare Lösung des Salzes erleide durch essigsaure Bleilösung kaum eine Trübung: schwefelsaures, salzsaures, weinsaures, äpfelsaures, citronensaures Salz.

Ein beträchtlicherer Gehalt an Eisenoxydsalz giebt sich schon durch die gelbliche Farbe des Präparates und seiner wässerigen Lösung zu erkennen. Dasselbe wird ferner angezeigt durch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und gegen Ferrocyankalium: die gesättigte wässerige Lösung des Ferrolactats erleide, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff nur eine sehr geringe weissliche Trübung von ausgeschiedenem Schwefel, durch Ferrocyankaliumlösung nur eine schwache Blaufärbung.

Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Ferrolactats erleide durch salpetersaures Silber und durch salpetersaures Baryum nur geringe Trübungen: Chloride, Sulfate.

Schüttelt man eine Probe des zerriebenen Präparates mit kalter concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Breie an, so mache sich weder ein Brausen, noch auch nach längerer Zeit eine Braunfärbung bemerkbar: Zucker, Gummi etc.. Das milchsaure Eisenoxydul enthalte eine Eisenmenge, welche

27,77 Proc. Fe^2O^3 entspricht. Zur Bestimmung des Eisengehaltes durchfeuchte man etwa 1 g (genau gewogen) Ferrolactat mit Salpetersäure, verdunste letztere auf einer kleinen Flamme, glühe, bis alle Kohle verbrannt ist, und wäge den aus Eisenoxyd bestehenden Rückstand nach dem Erkalten. Das so erhaltene, möglichst annähernd 27,8 Proc. betragende Eisenoxyd gebe nach dem Zerreiben an kochendes Wasser Nichts ab: Alkalisalz —. Der heisse wässerige Auszug desselben besitze daher keine alkalische Reaction und hinterlasse keinen Rückstand beim Verdampfen.

Zur Prüfung auf Calcium- und Magnesiumsalz koche man das durch Glühen des Ferrolactats erhaltene, mit heissem Wasser extrahirte Eisenoxyd mit verdünnter Essigsäure aus, filtrire die Lösung, mache sie mit Ammoniak alkalisch und füge oxalsaure Ammoniumlösung zu. Es trete hierbei, auch nach längerer Zeit, nur eine sehr geringe Trübung ein. Etwa vorhandenes Magnesiumsalz kann in der eventuell abermals filtrirten Flüssigkeit leicht durch phosphorsaures Natrium nachgewiesen werden.

Milchsaures Aluminium. (Aluminiumlactat) Aluminiumhydroxyd ist in Milchsäure kaum löslich. Durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von milchsaurem Baryum und schwefelsaurem Aluminium resultirt eine Lösung, welche jedoch keine Krystalle, sondern nur eine gummiartige Masse beim Verdunsten liefert.

Milchsaures Kupfer: $\left[C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right]^2Cu + 2H^2O$, durch Lösen von kohlensaurem Kupfer in Milchsäure bereitet, bildet blaue, in 6 Thln. kalten Wassers lösliche Prismen.

Milchsaures Quecksilberoxydul: $\left[C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right]^2Hg^2 + 2H^2O$, scheidet sich in schwerlöslichen, röthlichen Rosetten ab, beim Vermischen concentrirter Lösungen von milchsaurem Natrium und salpetersaurem Quecksilberoxydul. Milchsaures Quecksilberoxyd ist nicht bekannt.

Milchsaures Silber: $C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OAg\end{matrix}\right. + H^2O$, bereitet durch Kochen von kohlensaurem Silber mit verdünnter Milchsäure, bildet weisse, nadelförmige Krystalle.

2. Optisch active Aethylidenmilchsäure: $CH^3—CH\left\langle\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$.

Syn.: Paramilchsäure, Fleischmilchsäure.

Diese Säure findet sich in verschiedenen thierischen Secreten, besonders in der Fleischflüssigkeit. Sie besitzt die gleiche Constitution wie die Aethylidenmilchsäure, da sie sich bei allen Umwandlungen ganz so wie diese verhält. Während jedoch die gewöhnliche Aethylidenmilchsäure optisch inactiv ist, dreht die wässerige Lösung der Paramilchsäure den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts. Zur Darstellung der Paramilchsäure dient das Fleischextract.

Die Paramilchsäure ist ein in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Syrup, welcher beim Erhitzen optisch inactive Dilactylsäure und optisch inactives Lactid liefert, die ihrerseits durch Kochen mit Wasser in gewöhnliche, inactive Aethylidenmilchsäure übergehen.

Das paramilchsaure Zink: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2 Zn + 2H^2O$, krystallisirt in glänzenden Prismen, die sich in 17,5 Thln. Wasser von 15° C. zu einer linksdrehenden Flüssigkeit lösen.

II. Aethylenmilchsäure: $\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$.

Syn.: β-Oxypropionsäure, Hydracrylsäure.

Die Aethylenmilchsäure findet sich neben der Paramilchsäure in der Fleischflüssigkeit und in Folge dessen auch in dem Fleischextracte vor. Künstlich wird dieselbe, wie bereits oben erwähnt, erhalten durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf β-Jodpropionsäure (s. S. 374).

Die Aethylenmilchsäure bildet einen sauren Syrup, der in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Erhitzt, liefert sie weder eine Dilactylsäure noch ein Lactid, sondern zerfällt in Wasser und Acrylsäure — daher der Name Hydracrylsäure —:

$$\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2—CO.OH\end{matrix} = H^2O + \begin{matrix}CH^2\\||\\CH—CO.OH\end{matrix}$$

Aethylenmilchsäure — Wasser — Acrylsäure

Bei der Oxydation liefert die Aethylenmilchsäure Oxalsäure und Kohlensäureanhydrid.

Das äthylenmilchsaure Zink: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\right]^2 Zn + 4H^2O$, bildet glänzende Prismen, die sich in einem gleichen Gewichte Wassers von 15° C. lösen.

Oxybuttersäuren, Butylactinsäuren: $C^3H^6\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$.

Von den fünf der Theorie nach möglichen Oxybuttersäuren sind nur drei näher bekannt. Dieselben werden, ebenso wie die noch kohlenstoffreicheren Glieder der Glycolsäurereihe, künstlich nach den auf S. 371 angegebenen Methoden erzeugt.

α-Oxybuttersäure: $CH^3—CH^2—CH(OH)—CO.OH$, ist eine zerfliessliche, bei 44° C. schmelzende, krystallinische Masse; β-Oxybuttersäure: $CH^3—CH(OH)—CH^2—CO.OH$, bildet einen nicht krystallisirbaren Syrup; Oxyisobuttersäure: $(CH^3)^2{=}C(OH)—CO.OH$ (Acetonsäure), krystallisirt in langen, bei 79° C. schmelzenden Nadeln.

Oxyisovaleriansäure: $C^4H^8\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$, bildet tafelförmige, bei 82° schmelzende Krystalle. Oxyisocapronsäure: $C^5H^{10}\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ (Leucinsäure), welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Leucin (s. S. 318) gebildet wird, krystallisirt in farblosen, bei 73° C. schmelzenden Prismen.

β. Einbasische und dreiatomige Säuren:

$$C^nH^{2n}O^4 \text{ oder } C^nH^{2n-1}\begin{cases}(OH)^2\\ CO.OH\end{cases}.$$

Dieser Gruppe der Alkoholsäuren gehört die bereits S. 188 beschriebene Glycerinsäure: $C^3H^6O^4$, an, welche als Dioxypropionsäure aufgefasst werden kann:



γ. Einbasische und vieratomige Säuren:

$$C^nH^{2n}O^5 \text{ oder } C^nH^{2n-2}\begin{cases}(OH)^3\\ CO.OH\end{cases}.$$

Von dieser Säurereihe ist bis jetzt nur ein Glied bekannt, die Erythroglucinsäure: $C^4H^8O^5$ oder $C^3H^4(OH)^3—CO.OH$, welche als Trioxybuttersäure aufgefasst werden kann:

$C^3H^7—CO.OH$	$C^3H^4(OH)^3—CO.OH$
Buttersäure	Erythroglucinsäure

Die Erythroglucinsäure entsteht als eine krystallinische, sehr zerfliessliche Masse bei der Einwirkung von Salpetersäure, oder von Luft und Platinmohr auf Erythrit (s. S. 193).

Einbasische und fünfatomige Säuren: $C^nH^{2n}O^6$, sind nicht bekannt.

δ. Einbasische und sechsatomige Säuren:

$$C^nH^{2n}O^7 \text{ oder } C^nH^{2n-4}\begin{cases}(OH)^5\\ CO.OH\end{cases}.$$

Dieser Gruppe von Alkoholsäuren gehört die bereits S. 194 beschriebene Mannitsäure: $C^6H^{12}O^7$ oder $C^5H^6\begin{cases}(OH)^5\\ CO.OH\end{cases}$, und die ihr isomere Gluconsäure: $C^6H^{12}O^7$ oder $C^5H^6\begin{cases}(OH)^5\\ CO.OH\end{cases}$, an.

Die Gluconsäure entsteht bei der Oxydation des Traubenzuckers, indem man die verdünnte wässerige Lösung desselben mit Chlor sättigt. Sie bildet einen farblosen, in Wasser leicht, in Alkohol unlöslichen Syrup. Das Calciumsalz: $(C^6H^{11}O^7)^2Ca + 2H^2O$, und das Baryumsalz: $(C^6H^{11}O^7)^2Ba + 3H^2O$, der Gluconsäure sind leicht krystallisirbar.

ε. Zweibasische und dreiatomige Säuren:

$$C^nH^{2n-2}O^5 \text{ oder } C^nH^{2n-1}\begin{cases}CO.OH\\OH\\CO.OH\end{cases}.$$

(Aepfelsäurereihe.)

Die Glieder der Aepfelsäurereihe sind aufzufassen als die Oxysäuren der Glieder der Oxalsäurereihe (s. S. 348), von denen sie sich nur durch einen Mehrgehalt eines Atomes Sauerstoff in der empirischen Formel unterscheiden, und aus welchen sie sich auch leicht durch Ersatz eines Wasserstoffatomes des Kohlenwasserstoffrestes durch Hydroxyl: OH, darstellen lassen. Zu letzterem Zwecke verwandelt man die betreffenden zweibasischen Säuren durch Einwirkung von Brom in Monobromsubstitutionsproducte und führt letztere dann durch Kochen mit Kalilauge oder mit feuchtem Silberoxyd in Oxysäuren über, z. B.:

a. $$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,Br = C^2H^3Br\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + HBr$$

Bernsteinsäure, Brom, Monobrombernsteinsäure, Bromwasserstoff

b. $$C^2H^3Br\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + KOH = C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + KBr$$

Monobrombernsteinsäure, Kaliumhydroxyd, Aepfelsäure (Oxybernsteinsäure), Bromkalium

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden die zweibasischen und dreiatomigen Säuren wieder in zweibasische Säuren zurückverwandelt, z. B.:

$$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,HJ = C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + H^2O + 2\,J$$

Aepfelsäure, Jodwasserstoff, Bernsteinsäure, Wasser, Jod

Die Säuren der Aepfelsäurereihe bilden, soweit sie bis jetzt bekannt sind, feste, krystallisirbare Körper, welche leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether löslich sind. Sie schmelzen ohne Zersetzung, lassen sich jedoch nicht unzersetzt verflüchtigen.

Von den Säuren der Aepfelsäurereihe sind vorläufig nur die Anfangsglieder näher bekannt:

Tartronsäure, $C^3H^4O^5$ oder $CH(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$,

Aepfelsäuren, $C^4H^6O^5$ „ $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$,

Oxypyroweinsäuren, $C^5H^8O^5$ „ $C^3H^5(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

Tartronsäure: $CH(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Oxymalonsäure), entsteht bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobrommalonsäure, sowie von nascirendem Wasserstoff auf Mesoxalsäure: $CO\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ $+ H^2O$; beim Verdunsten der wässerigen Lösung von Dinitroweinsäure (s. dort), bei der Oxydation des Traubenzuckers durch alkalische Kupferlösung etc.

Die Tartronsäure bildet farblose Prismen, die bei 175° schmelzen und bei höherer Temperatur in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Glycolid (s. S. 373) zerfallen.

Aepfelsäuren: $C^4H^6O^5$ oder $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

Von den drei der Theorie nach möglichen, structurisomeren Aepfelsäuren:

$$\begin{array}{l}CH^2—CO.OH\\|\\CH(OH)—CO.OH\end{array} \qquad CH^3—C(OH)\begin{array}{l}\diagup CO.OH\\ \diagdown CO.OH\end{array} \qquad CH^2(OH)—CH\begin{array}{l}\diagup CO.OH\\ \diagdown CO.OH\end{array}$$

Oxybernsteinsäure, gewöhnl. Aepfelsäure	Oxyisobernsteinsäuren α-Isoäpfelsäure	β-Isoäpfelsäure

sind bis jetzt nur zwei bekannt, die gewöhnliche Aepfelsäure, meist schlechtweg Aepfelsäure genannt, und die α-Isoäpfelsäure.

Von der Aepfelsäure sind jedoch zwei Modificationen bekannt, eine optisch active und eine optisch inactive. Beide Modificationen haben die gleiche Constitution und sind somit beide als Oxybernsteinsäuren aufzufassen. Ihre Verschiedenheit in optischer Beziehung ist nur auf eine physikalische Isomerie zurückzuführen.

I. Aepfelsäuren: $C^4H^6O^5$ oder $\begin{array}{l}CH^2—CO.OH\\|\\CH(OH)—CO.OH\end{array}$.

(C: 35,82; H: 4,48; O: 59,70.)

1. Optisch active Aepfelsäure.

Syn.: *Acidum malicum*, gewöhnliche Aepfelsäure, optisch active Oxybernsteinsäure.

Geschichtliches. Die Aepfelsäure ist zuerst von Scheele (1785) im nicht ganz reinen Zustande dargestellt, jedoch, nachdem ihre Individualität wiederholt bestritten war, erst von Liebig (1833) analysirt und näher untersucht worden.

Vorkommen. Die Aepfelsäure ist eine der am meisten in der Natur vorkommenden Pflanzensäuren. Sie findet sich theils frei, theils gebunden an Kalium, Calcium, Magnesium und an organische Basen, sowohl in der Wurzel, als auch in dem Stengel, den Blättern, den Blüthen und den Früchten zahlreicher Pflanzen. Ziemlich reichlich findet sich die Aepfelsäure in den meisten essbaren Früchten, z. B. den sauren Aepfeln, den unreifen Trauben, den Pflaumen, den Kirschen, den Quitten, den Erd-, Stachel-, Johannis- und Himbeeren, ferner in den unreifen Vogelbeeren (Beeren von *Sorbus aucuparia*), den Beeren von *Berberis vulgaris*, im Taback etc.

Bildung. Künstlich wird die active Aepfelsäure erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Asparagin und Asparaginsäure (s. S. 364), und durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Weinsäure (s. dort).

Darstellung. Am bequemsten stellt man die Aepfelsäure aus dem Safte der unreifen Vogelbeeren dar. Zu diesem Zwecke fügt man zu dem aufgekochten und geklärten Safte derselben eine zur völligen Neutralisation unzureichende Menge Kalkmilch und kocht damit längere Zeit. Sobald der sich ausscheidende, krystallinische Niederschlag von neutralem äpfelsaurem Calcium: $C^4H^4CaO^5 + H^2O$, sich nicht mehr vermehrt, sammelt man ihn, wäscht ihn mit wenig Wasser nach, presst ihn ab und löst ihn alsdann in heisser, verdünnter Salpetersäure (1 : 10). Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich saures äpfelsaures Calcium: $(C^4H^5O^5)^2Ca + 8H^2O$, in schwer löslichen, durchsichtigen Krystallen aus, welche leicht durch Umkrystallisation aus siedendem Wasser zu reinigen sind. Um hieraus die freie Säure darzustellen, löst man die Krystalle abermals in kochendem Wasser, fällt die Lösung mit essigsaurem Blei, sammelt das abgeschiedene, in Wasser unlösliche äpfelsaure Blei: $C^4H^4PbO^5 + 3H^2O$, suspendirt es, nach dem Auswaschen, in Wasser, zerlegt es durch Schwefelwasserstoff und verdunstet schliesslich die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung.

Eigenschaften. Die Aepfelsäure krystallisirt nur schwierig und bildet dann meist blumenkohlartige, stark sauer reagirende und schmeckende, an feuchter Luft zerfliessende Krystallaggregate, welche leicht in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether löslich sind. Die verdünnte wässerige Lösung der natürlich vorkommenden Aepfelsäure dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Concentrirtere Aepfelsäurelösungen zeigen ein schwächeres Rotationsvermögen als verdünntere. Bei einem Säuregehalte von circa 34 Proc. verschwindet das Drehungsvermögen sogar ganz, um bei noch grösserer Concentration in zunehmende Rechtsdrehung überzugehen. Auch Mineralsäuren beeinflussen das Drehungsvermögen der Aepfelsäure in bedeutender Weise. Die Salze der Aepfelsäure zeigen, je nach der Concentration der Lösung, bald eine Drehung nach links, bald nach rechts.

Erhitzt, schmilzt die Aepfelsäure bei 100° C., bei 150° geht sie unter Abspaltung von Wasser in Fumarsäure:

$$C^4H^4O^4 \text{ oder } C^2H^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}, \text{ über:}$$

$$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} = H^2O + C^2H^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}.$$

Die Fumarsäure: $C^4H^4O^4$ oder $C^2H^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, kommt im Pflanzenreiche ebenfalls ziemlich verbreitet vor, so z. B. in *Fumaria officinalis*, in den Corydalisarten, in *Glauceum luteum*, im isländischen Moos und in mehreren Pilzen. Sie bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche (1 : 300) Prismen, welche gegen 200° C. theilweise unzersetzt schmelzen und sublimiren, zum grössten Theil aber zerfallen in Wasser und Maleinsäureanhydrid: C^4H^2O oder $C^2H^2\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O$, eine farblose, bei 57° C. schmelzende und bei 196° C. siedende Krystallmasse.

Erhitzt man die Aepfelsäure rasch auf 180° C., so kommt sie ins Sieden und es destillirt Wasser, Maleinsäure: $C^4H^4O^4$, und Maleinsäureanhydrid: $C^4H^2O^3$, über, während als Rückstand Fumarsäure: $C^4H^4O^4$ verbleibt.

Die Maleinsäure: $C^4H^4O^4$ oder $C^2H^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, ist isomer mit der Fumarsäure. Sie krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser leicht löslichen, bei 130° C. schmelzenden Blättchen, die bei 160° C. in Wasser und Maleinsäureanhydrid: $C^4H^2O^3$ oder $C^2H^2\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O$ (siehe oben), zerfallen. Bei längerem Schmelzen und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht die Maleinsäure in die isomere Fumarsäure über.

Nascirender Wasserstoff verwandelt die Fumarsäure und Maleinsäure in gewöhnliche Bernsteinsäure. Die Salze beider Säuren liefern bei der Elektrolyse Acetylen: C^2H^2 (siehe S. 98).

Durch concentrirte Schwefelsäure erleidet die Aepfelsäure bei gelindem Erwärmen, unter Schwärzung und Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Essigsäuredämpfen, eine Zersetzung. Salpetersäure führt die Aepfelsäure in der Wärme im Wesentlichen in Oxalsäure über. Bei vorsichtiger Oxydation mittelst Chromsäure wird die Aepfelsäure in Malonsäure (siehe S. 356) verwandelt.

Bei längerem Kochen mit starker Salzsäure geht die Aepfelsäure in Fumarsäure, beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in Monobrombernsteinsäure: $C^2H^3Br\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (siehe S. 360), beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure: $C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, über. Brom zerlegt die Aepfelsäure in Bromoform: $CHBr^3$, und Kohlensäureanhydrid.

Schmelzendes Aetzalkali spaltelt die Aepfelsäure unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Oxalsäure; Fäulnissfermente in Essigsäure, Kohlensäure und Bernsteinsäure (siehe S. 358).

Erkennung. Die Aepfelsäure zeichnet sich nicht durch besonders scharfe Reactionen aus. Die freie Säure kennzeichnet sich zunächst einestheils durch ihre schwierige Krystallisirbarkeit, anderentheils durch ihre leichte Umwandlung beim Erhitzen auf 150° C. (vergl. oben) in die schwer lösliche, gut krystallisirende Fumarsäure. Kalkwasser und Gyps-

wasser verursachen weder in der Lösung der freien, noch in der der gebundenen Aepfelsäure einen Niederschlag. Auch beim Kochen bleiben die Mischungen klar. Chlorcalcium, im Ueberschusse zugesetzt, bewirkt in der Lösung der freien Aepfelsäure keinen Niederschlag; auch nach dem Sättigen mit Ammoniak erfolgt keine Abscheidung von äpfelsaurem Calcium. Letztere tritt erst dann ein, wenn man die Mischung kocht, bezüglich sie durch Kochen concentrirt. Das auf diese Weise abgeschiedene äpfelsaure Calcium, in sehr wenig Salzsäure gelöst, scheidet sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Kochen der Mischung wieder aus, nicht aber, wenn viel Salzsäure zur Lösung verwendet wurde. Im letzteren Falle findet die Abscheidung erst auf Zusatz des zwei- bis dreifachen Volums Alkohol statt.

Essigsaures Blei fällt aus der Lösung der Aepfelsäure und der äpfelsauren Salze äpfelsaures Blei: $C^4H^4PbO^5 + 3H^2O$, als weissen, nach einigen Stunden krystallinisch werdenden Niederschlag. Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, zum Kochen, so löst sich ein Theil desselben auf, um sich beim Erkalten in Nadeln wieder abzuscheiden, ein anderer Theil davon schmilzt harzartig zusammen. In freier Aepfelsäure, Essigsäure und auch in Ammoniak ist das äpfelsaure Blei etwas löslich.

Aepfelsaure Salze, Malate.

Die Aepfelsäure liefert vermöge ihrer Zweibasicität zwei Reihen von Salzen — **Malaten** —, **saure** und **neutrale**, je nachdem ein oder zwei Wasserstoffatome der vorhandenen zwei Carboxylgruppen durch Metall ersetzt werden, z. B.:

$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases}$
Aepfelsäure	Saures äpfelsaures Kalium	Neutrales äpfelsaures Kalium

Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe: OH, kann, wie in allen Alkoholsäuren (vergl. S. 369), nicht auf dem Wege der Salzbildung durch Metall ersetzt werden.

Die Alkalisalze der Aepfelsäure sind in Wasser leicht, die meisten Salze der übrigen Metalle schwer löslich. Die Mehrzahl der äpfelsauren Salze gehen gegen 200°, unter Abgabe von Wasser, in fumarsaure Salze über.

Die neutralen Alkalisalze der Aepfelsäure krystallisiren nur schwierig, dagegen sind die sauren Salze luftbeständig und leicht krystallisirbar. Besonders gut krystallisirt das saure äpfelsaure Ammonium: $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.O(NH^4)\\CO.OH\end{cases}$.

Das **äpfelsaure Calcium**: $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.O\\CO.O\end{cases}>Ca$, bildet mit 2 Mol. Krystallwasser leicht lösliche, glänzende Krystallblätter. Bei längerem Kochen

der Lösung dieses Salzes scheidet sich ein körniges, fast unlösliches Salz ab, welches nur 1 Mol. Krystallwasser enthält. Das saure äpfelsaure Calcium: $\left[C^2H^3(OH)\begin{cases}CO\,.\,OH\\CO\,.\,O\end{cases}\right]^2Ca + 8H^2O$ (s. Darstellung der Aepfelsäure), bildet grosse, durchsichtige, in kaltem Wasser schwerlösliche Krystalle.

Aepfelsaures Baryum: $C^4H^4BaO^5 + H^2O$, bildet leicht lösliche Blättchen, deren wässerige Lösung beim Eindampfen wasserfreies Salz als schweres Pulver abscheidet.

Ueber äpfelsaures Blei: $C^4H^4PbO^5 + 3H^2O$, siehe Erkennung der Aepfelsäure.

Aepfelsaures Magnesium: $C^4H^4MgO^5 + 5H^2O$, krystallisirt in rhombischen Säulen; äpfelsaures Zink: $C^4H^4ZnO^5 + 3H^2O$, in vierseitigen Säulen.

Aepfelsaures Eisenoxyd: $(C^4H^4O^5)^3Fe^2$, bildet eine braune, gummiartige, in Wasser und in Alkohol lösliche Masse.

Extractum ferri pomatum.
(*Ferrum malicum.*)

Darstellung. Der aus 50 Thln. saurer Aepfel durch Auspressen gewonnene Saft werde nach dem Coliren mit 1 Thle. Eisenpulver versetzt und im Wasserbade so lange gelinde erwärmt, als noch eine Entwickelung von Wasserstoff stattfindet. Nach dem Absetzen ist alsdann die erzielte Lösung zu filtriren und zur Consistenz eines dickeren Extractes einzudampfen.

Das *Extractum ferri pomatum* bildet eine grünlich-schwarze Masse, welche ausser dem Zucker und den Extractivstoffen, die in den sauren Aepfeln vorhanden sind, im Wesentlichen das Eisenoxydsalz der Aepfelsäure, neben wechselnden Mengen der Eisenoxydsalze der Gerbsäure — daher die grünlich-schwarze Farbe —, der Essigsäure und Milchsäure, enthält. Die anfänglich gebildeten Eisenoxydulsalze gehen während des Eindampfens grösstentheils in Oxydsalze über.

Zur Bestimmung des zwischen 5 und 8 Proc. schwankenden Eisengehaltes verkohle man 5 g des zu prüfenden Extractes, ziehe die Masse alsdann mit heisser Salzsäure aus und bestimme in der so erzielten, filtrirten Lösung das Eisen, wie im I. anorgan. Thle., S. 583 angegeben ist.

2. Optisch inactive Aepfelsäure.

Die optisch inactive Aepfelsäure wird gebildet bei der Einwirkung von Kalilauge oder von feuchtem Silberoxyde auf Monobrombernsteinsäure (siehe oben), bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf optisch inactive Asparaginsäure und bei lang andauerndem Erhitzen von Fumarsäure mit Natronlauge auf 100° C.

Die optisch inactive Aepfelsäure krystallisirt etwas leichter als die gewöhnliche, optisch active Aepfelsäure. Sie ist auch weniger zerfliesslich als letztere, schmilzt erst bei 133° C. und geht erst bei 190 bis 200° in Fumarsäure über. Die Salze der inactiven Aepfelsäure haben grosse Aehnlichkeit mit denen der

activen Säure. Ihre Lösung dreht jedoch den polarisirten Lichtstrahl nicht, und es fehlen an den Krystallen die hemiedrischen Flächen, welche die Salze der activen Säure kennzeichnen.

II. Isoäpfelsäure: $C^4H^6O^5$ oder $CH^3-C(OH)<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$.

Die Isoäpfelsäure wird gebildet bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobromisobernsteinsäure: $CH^3-CBr<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$. Sie schmilzt gegen 100° C. und zersetzt sich bei 160° C. in Kohlensäureanhydrid und Aethylidenmilchsäure.

Oxypyroweinsäuren: $C^5H^8O^5$ oder $C^3H^5(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

Von den Oxypyroweinsäuren sind fünf Isomere bekannt, welche als Isomalsäure, Citramalsäure, Mesamalsäure, α-Oxyglutarsäure und β-Oxyglutarsäure bezeichnet werden.

Die α-Glutarsäure: $CH^2<\begin{matrix}CH(OH)-CO.OH\\CH^2-CO.OH\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glutaminsäure (s. S. 365). Sie krystallisirt nur schwierig, und schmilzt zwischen 72 und 73° C.

Zur Gruppe der Aepfelsäure gehören wahrscheinlich auch die Diaterebinsäure: $C^7H^{12}O^5$, und die Diaterpenylsäure: $C^8H^{14}O^5$, sowie deren lactidartige Anhydride, die Terebinsäure: $C^7H^{10}O^4$, und Terpenylsäure: $C^8H^{12}O^4$.

Diaterebinsäure: $C^7H^{12}O^5$ oder $C^5H^9(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, ist nur in ihren Salzen bekannt, welche entstehen beim Kochen der Terebinsäure mit starken Basen. Scheidet man die Diaterebinsäure aus ihren Salzen ab, so geht sie unter Abspaltung von Wasser in ihr lactidartiges Anhydrid, die einbasische Terebinsäure: $C^7H^{10}O^4$, über.

Die Terebinsäure: $C^7H^{10}O^4$ oder $C^5H^9\begin{cases}CO>\\O\\CO.OH,\end{cases}$ entsteht beim Erwärmen von Terpentinöl mit der vierfachen Menge Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht auf 80° C. Sie bildet glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen, welche bei 175° C. schmelzen.

Diaterpenylsäure: $C^8H^{14}O^5$ oder $C^6H^{11}(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, ist nicht im freien Zustande bekannt. Ihr Baryumsalz entsteht beim Kochen von Terpenylsäure: $C^8H^{12}O^5$, dem lactidartigem Anhydride derselben, mit Barytwasser.

Terpenylsäure: $C^8H^{12}O^4 + H^2O$, entsteht beim längeren Kochen von 1 Thl. Terpentinöl mit 8 Thln. dichromsaurem Kalium, 12 Thln. Schwefelsäure und dem dreifachen Volume Wasser. Sie krystallisirt in farblosen, triklinen Krystallen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Sie schmilzt, nach Abgabe des Krystallwassers durch Trocknen über Schwefelsäure, bei 90° C.

ζ. Zweibasische und vieratomige Säuren:

$$C^nH^{2n-2}O^6 \text{ oder } C^nH^{2n-2}\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\\CO.OH\end{cases}.$$

(Weinsäurereihe.)

Die Glieder der Weinsäurereihe sind aufzufasssen als die Dioxysäuren der Glieder der Oxalsäurereihe (s. S. 348). Sie unterscheiden sich von letzteren in ihren empirischen Formeln nur durch einen Mehrgehalt an zwei Atomen Sauerstoff, und lassen sich leicht daraus durch Ersatz zweier Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffrestes durch Hydroxyl: OH, darstellen. Zu diesem Zwecke verwandelt man die betreffenden zweibasischen Säuren durch Einwirkung von überschüssigem Brom in Dibromsubstitutionsproducte und führt letztere durch Kochen mit Kalilauge oder feuchtem Silberoxyd in Dioxysäuren über, z. B.:

a) $C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 4Br = C^2H^2Br^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2HBr$

Bernsteinsäure — Brom — Dibrombernsteinsäure — Bromwasserstoff

b) $C^2H^2Br^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2KOH = C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2KBr$

Dibrombernsteinsäure — Kaliumhydroxyd — Weinsäure (Dioxybernsteinsäure) — Bromkalium

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure findet eine Rückverwandelung der zweibasischen und vieratomigen Säuren in die entsprechenden zweibasischen Säuren statt, z. B.:

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 4HJ$$

Weinsäure — Jodwasserstoff

$$= C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 4J + 2H^2O$$

Bernsteinsäure — Jod — Wasser

Ausser der Weinsäure, dem wichtigsten Vertreter der zweibasischen und vieratomigen Säuren, sind nur wenige Glieder dieser Säurereihe bekannt.

Dioxymalonsäure: $C^3H^4O^6$ oder $C(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Mesoxalsäure), wird gebildet durch Kochen von Dibrommalonsäure: $CBr^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, mit feuchtem Silberoxyd, durch Kochen der Harnsäurederivate Alloxan und Alloxansäure mit Barytwasser, sowie durch Oxydation von Amidomalonsäure (siehe S. 356) mit Jod in wässeriger Jodkaliumlösung.

Die Dioxymalonsäure krystallisirt in farblosen, zerfliesslichen, bei 115° C. schmelzenden Prismen.

W e i n s ä u r e:

$$C^4H^6O^6 \text{ oder } \begin{array}{l} CH(OH)-CO.OH \\ | \\ CH(OH)-CO.OH \end{array} \text{ oder } C^2H^2(OH)^2\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}.$$

(Dioxybernsteinsäure.)

(C: 32,0; H: 4,0; O: 64,0.)

Die Weinsäure tritt in verschiedenen Modificationen auf, denen jedoch sämmtlich die gleiche, durch obige Formel ausgedrückte Structur zukommt, indem die einzelnen Weinsäuremodificationen nicht nur in einander verwandelt werden können, sondern auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure sämmtlich die gleiche Bernsteinsäure, die Aethylenbernsteinsäure, liefern. Die verschiedenen Weinsäuremodificationen sind daher nur als physikalisch isomer zu betrachten (siehe S. 50). Diese Modificationen sind:

1. Die Rechts-Weinsäure (rechts drehend),
2. die Links-Weinsäure (links drehend),
3. die inactive Weinsäure (optisch inactiv),
4. die Traubensäure (optisch inactiv).

1. Rechts-Weinsäure.

Syn.: *Acidum tartaricum*, gewöhnliche Weinsäure, Weinsteinsäure, Tartersäure.

Geschichtliches. Die Rechts-Weinsäure ist im Jahre 1769 von Scheele im freien Zustande isolirt worden, nachdem sie schon früher von Duhamel, Marggraf und Rouelle als ein Bestandtheil des Weinsteines betrachtet worden war. Im krystallisirten Zustande wurde die Rechts-Weinsäure zuerst von Retzius (1770) dargestellt, welcher sie dem damaligen Sprachgebrauche entsprechend als *Sal essentiale Tartari* bezeichnete. Die Zusammensetzung der Rechts-Weinsäure und ihrer Salze ermittelten Gay-Lussac, Thénard, Berzelius, Dulk, Dumas, Piria, Werther, Rose und Andere; die optischen Eigenschaften derselben erforschten besonders Biot (seit 1815) und Pasteur (seit 1841).

Vorkommen. Die Rechts-Weinsäure, gewöhnlich schlechtweg „Weinsäure“ genannt, gehört zu den in der Natur verbreitetsten Pflanzensäuren. Sie findet sich theils frei, theils gebunden an Kalium und Calcium in vielen Früchten, bisweilen jedoch auch in Wurzeln, Blättern und Blüthen. Am reichlichsten findet sich die Weinsäure in den Weinbeeren, in den Tamarinden und in den Vogelbeeren.

Bildung. Die Rechts-Weinsäure entsteht neben Traubensäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke, Gummi, Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker, Sorbin, Zuckersäure und andere Stoffe.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Weinsäure dient hauptsächlich der Weinstein, in geringerer Menge die Weinhefe.

Um Weinsäure aus Weinstein, welcher im Wesentlichen aus saurem weinsaurem Kalium besteht, darzustellen, führt man denselben zunächst in unlösliches weinsaures Calcium über, und scheidet alsdann aus letzterem die Weinsäure mittelst Schwefelsäure ab. Zu diesem Zwecke wird der rohe Weinstein in siedendem Wasser gelöst und die geklärte Lösung mit so viel kohlensaurem Calcium (Schlämmkreide) versetzt, dass sie *nahezu* neutralisirt wird:

a)	$2\,C^4H^5KO^6$	+	$CaCO^3$				
	Saures weinsaures Kalium		Kohlensaures Calcium				
=	$C^4H^4CaO^6$	+	$C^4H^4K^2O^6$	+	CO^2	+	H^2O
	Weinsaures Calcium		Neutrales weinsaures Kalium		Kohlensäureanhydrid		Wasser

Eine vollständige Neutralisation mit Kreide ist zu vermeiden, um die in dem rohen Weinsteine enthaltenen Magnesium-, Eisen- und Aluminiumsalze in Lösung zu erhalten.

Um das nach Gleichung a) gebildete, in Lösung bleibende, neutrale weinsaure Kalium ebenfalls in unlösliches weinsaures Calcium zu verwandeln, versetzt man die heisse Mischung noch mit einer entsprechenden Menge von Chlorcalcium oder von schwefelsaurem Calcium:

b)	$C^4H^4K^2O^6$	+	$CaCl^2$	=	$C^4H^4CaO^6$	+	$2\,KCl$
	Neutrales weinsaures Kalium		Chlorcalcium		Weinsaures Calcium		Chlorkalium
	$C^4H^4K^2O^6$	+	$CaSO^4$	=	$C^4H^4CaO^6$	+	K^2SO^4
	Neutrales weinsaures Kalium		Schwefelsaures Calcium		Weinsaures Calcium		Schwefelsaures Kalium

Das nach Gleichung a) und b) erzeugte, selbst in kochendem Wasser unlösliche weinsaure Calcium wird zur Abscheidung der Weinsäure, nach sorgfältigem Auswaschen, mit Wasser angerührt und unter Anwendung von Wärme (70 bis 75° C.) mit etwas mehr als der theoretischen Menge Schwefelsäure versetzt:

c)	$C^4H^4CaO^6$	+	H^2SO^4	=	$C^4H^6O^6$	+	$CaSO^4$
	Weinsaures Calcium		Schwefelsäure		Weinsäure		Schwefelsaures Calcium

Die von dem ausgefällten schwefelsauren Calcium abfiltrirte Lösung wird bei einer 70 bis 75° C. nicht übersteigenden Temperatur eingedampft und alsdann in Bleikästen oder Thonschalen der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Weinsäurekrystalle schleudert man aus, löst sie wieder auf, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und verdampft abermals zur Krystallisation. Die Mutterlaugen pflegen noch zwei- bis dreimal zur Krystallisation eingedampft zu werden, um schliesslich mit neuem Rohmateriale wieder in weinsaures Calcium übergeführt zu werden.

Behufs Gewinnung wohl ausgebildeter, durchsichtiger, für die Technik bestimmter Krystalle pflegt man der Auflösung der gereinigten Weinsäure etwas freie Schwefelsäure zuzusetzen. Für pharmaceutische Zwecke lässt man die

Weinsäurelösung ohne Schwefelsäurezusatz krystallisiren, da durch letzteren stets ein schwefelsäurehaltiges Product resultirt.

In ähnlicher Weise, wie der Weinstein, wird auch die nach der Hauptgährung des Weines sich absetzende Weinhefe, welche saures weinsaures Kalium und Calcium enthält, auf Weinsäure verarbeitet. Dasselbe gilt von den Rückständen der Weinsteinraffinerien und der Seignettesalzfabriken.

Eigenschaften. Die Weinsäure bildet grosse, farblose, luftbeständige, geruchlose, monokline Prismen vom specif. Gewichte 1,764. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 0,6 Thln. Wasser zu einer stark sauer reagirenden und schmeckenden Flüssigkeit, welche den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt ($\alpha = + 9,6^0$ bei $+ 21^0$ C.).

Das specifische Gewicht der wässerigen Weinsäurelösung beträgt, nach Gerlach bei 15° C. und einem Gehalte von

Proc. $C^4H^6O^6$:	5	10	15	20	25	30
Specif. Gewicht:	1,0224	1,0469	1,0709	1,0969	1,1227	1,1505

35	40	45	50	55
1,1781	1,2078	1,2377	1,2696	1,3027

In Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst sich die Weinsäure im Verhältnisse von 1 : 3, in gewöhnlichem Aether etwa von 1 : 50.

Beim Erwärmen zeigt die Weinsäure die Erscheinung der Pyroelektricität, und zwar verhält sich dabei die rechte hemiedrische Seite negativ elektrisch, beim Erkalten dagegen positiv elektrisch. Die Weinsäure schmilzt bei 170° C. und verwandelt sich dabei, ohne Aenderung der Zusammensetzung, in eine amorphe Modification, die sogenannte Metaweinsäure. Letztere bildet nach dem Erkalten eine amorphe, gummiartige, nicht krystallisirende, hygroskopische Masse, welche schon bei 120° C. schmilzt. Aus der wässerigen Lösung der Metaweinsäure scheiden sich bei längerem Stehen wieder Krystalle der gewöhnlichen Weinsäure aus. Die Lösung der Metaweinsäure dreht die Polarisationsebene ebenfalls nach rechts.

Zur Darstellung der Metaweinsäure, welche zeitweilig als Ersatz für Citronensäure arzneiliche Anwendung gefunden hat, erhitze man gepulverte Weinsäure in einer Porcellanschale im Sandbade bis zum Schmelzen, rühre die geschmolzene Masse einige Male um und tropfe dieselbe auf eine kalte Glas- oder Porcellanplatte. Die erstarrten Tropfen löse man alsdann mit einem scharfen Messer ab und bewahre sie in wohlverschlossenen Gefässen.

Die Salze der Metaweinsäure — Metatartrate — unterscheiden sich von denen der Rechts-Weinsäure durch grössere Löslichkeit. Die wässerige Lösung derselben geht indessen, langsam beim Aufbewahren, schnell beim Kochen, wieder in die der weinsauren Salze über.

Erhitzt man die Weinsäure etwas über 170° C., so giebt sie Wasser ab und verwandelt sich in anhydridartige Verbindungen, indem zunächst unkrystallisirbare Diweinsäure: $C^8H^{10}O^{11}$ (Tartralsäure, Tartrylsäure), und bei längerem Verweilen bei 180° C. Weinsäureanhydrid: $C^4H^4O^5$ oder $C^8H^8O^{10}$ (Tartrelsäure), als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver gebildet wird:

$$2\,C^4H^6O^6 = H^2O + C^8H^{10}O^{11}$$
$$C^8H^{10}O^{11} = H^2O + C^8H^8O^{10}$$

Beim Kochen mit Wasser gehen beide Verbindungen wieder in Weinsäure über.

Wird die Weinsäure einer noch höheren Temperatur als 180° C. ausgesetzt, so bräunt sie sich, und es tritt unter Entwickelung des Geruches nach verbranntem Zucker eine weitere Zersetzung ein, als deren Producte Wasser, Kohlensäureanhydrid, Methan, Essigsäure, Aceton, Pyrotraubensäure: $C^3H^4O^3$, Pyroweinsäure: $C^5H^8O^4$ (s. S. 365), Pyrotartrylsäure: $C^7H^8O^3$, Kohle etc. auftreten:

$$C^4H^6O^6 = C^3H^4O^3 + CO^2 + H^2O$$
$$2\,C^4H^6O^6 = C^5H^8O^4 + 3\,CO^2 + 2\,H^2O$$
$$3\,C^4H^6O^6 = C^7H^8O^3 + 5\,CO^2 + 5\,H^2O$$

Die Brenztraubensäure: $C^3H^4O^3$ oder $CH^3-CO-CO.OH$ (Pyrouvinsäure), ist eine farblose, in Wasser und Aether leicht lösliche, bei 165 bis 170° C. siedende Flüssigkeit. Die Pyrotartrylsäure: $C^7H^8O^3$, bildet glasglänzende, bei 134° C. schmelzende Krystalle.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt schon bei mässiger Wärme die Weinsäure, unter Schwärzung und Entwickelung von Caramelgeruch. Bei stärkerem Erhitzen findet Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd und Schwefligsäureanhydrid statt.

Löst man gepulverte Weinsäure in der $4^1/_2$fachen Menge höchst concentrirter Salpetersäure und fügt unter Umrühren allmälig ein gleiches Volumen concentrirter Schwefelsäure zu, so entsteht eine kleisterartige Masse, welche nach dem Pressen zwischen porösen Steinen weisse, glänzende Nadeln von Salpeter-Weinsäure: $C^2H^2(O.NO^2)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Nitroweinsäure), hinterlässt. Die Salpeter-Weinsäure ist wenig beständig. Durch freiwilliges Verdunsten ihrer Lösung in absolutem Alkohol kann sie umkrystallisirt werden, wogegen ihre wässerige Lösung schon bei niedriger Temperatur in Kohlensäureanhydrid, Salpetrigsäureanhydrid und Tartronsäure: $CH(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (s. S. 389), zerfällt. Neben diesen Producten entsteht jedoch, namentlich in der Wärme, stets Oxalsäure.

Von oxydirenden Agentien wird die Weinsäure, namentlich in der Wärme, leicht zersetzt: Chromsäure, sowie Braunstein und Schwefelsäure, ferner übermangansaures Kalium zerlegen die Weinsäure in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure; Salpetersäure erzeugt viel Oxalsäure; schmelzendes Aetzkali spaltet sie in Essigsäure und Oxalsäure.

Durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure wird die Weinsäure zunächst in Aepfelsäure: $C^4H^6O^5$, und diese schliesslich in Bernsteinsäure: $C^4H^6O^4$, übergeführt:

$$C^4H^6O^6 + 2\,HJ = C^4H^6O^5 + H^2O + 2\,J$$
$$C^4H^6O^6 + 4\,HJ = C^4H^6O^4 + 2\,H^2O + 4\,J$$

Erhitzt man 10 Thle. gepulverter Rechts-Weinsäure mit 1 Thl. Wasser längere Zeit auf 165° C., so geht sie im Wesentlichen in inactive Weinsäure über, wogegen beim Erhitzen auf 175° C. grösstentheils Traubensäure gebildet wird.

Erkennung. Die Weinsäure und ihre Salze kennzeichnen sich zunächst durch einen charakteristischen Geruch nach verbranntem Zucker und die Abscheidung von Kohle, wenn dieselben stark erhitzt werden.

Versetzt man Weinsäurelösung oder die mit Essigsäure angesäuerte Lösung eines weinsauren Salzes mit Chlorkalium-, salpetersaurer Kaliumoder am geeignetsten essigsaurer Kaliumlösung, so entsteht entweder sofort, oder nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium, welcher sich nur in etwa 200 Thln. kalten Wassers löst, leicht löslich aber in Aetzalkalien ist. Zusatz von Alkohol, sowie Umschütteln und Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe befördern die Abscheidung. Die in Wasser unlöslichen weinsauren Salze koche man, behufs ihrer Erkennung durch obige Reaction, mit überschüssiger kohlensaurer Kaliumlösung, säure das Filtrat mit Essigsäure an, verdunste es auf ein kleines Volum und lasse die Flüssigkeit alsdann einige Zeit in der Kälte stehen.

Chlorcalcium und schwefelsaure Calciumlösung verursachen in Weinsäurelösung keine Fällung. Letztere tritt indessen ein, sobald die Weinsäure durch eine Basis, z. B. Ammoniak, gesättigt wird. Kalkwasser fällt aus wässeriger Weinsäurelösung (bis zur alkalischen Reaction zugesetzt), sowie aus löslichen weinsauren Salzen weisses, bald krystallinisch werdendes weinsaures Calcium. Letzteres ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich aber in Essigsäure, Chlorammonium und in Kali- und Natronlauge. Die Lösung des weinsauren Calciums in Kali- oder Natronlauge trübt sich beim Erhitzen durch Abscheidung von gallertartigem weinsaurem Calcium, welches sich beim Erkalten jedoch wieder löst. Die angewendeten Aetzalkalilaugen müssen aber zu letzterem Versuche möglichst frei von Carbonat sein.

Essigsaures Blei fällt aus Weinsäurelösung weinsaures Blei, welches unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure und in Ammoniak ist. Salpetersaures Silber trübt Weinsäurelösung nicht; nach der Neutralisation mit Ammoniak, sowie in neutralen weinsauren Salzen überhaupt, findet dagegen eine Abscheidung von weissem, weinsaurem Silber statt. Letzteres ist in Salpetersäure und in Ammoniak löslich und wird beim Kochen, unter Abscheidung von metallischem Silber, zersetzt. Gold-, Silber- und Platinsalzlösungen werden durch Weinsäure in der Wärme reducirt.

Die Gegenwart von Weinsäure verhindert, in Folge der Bildung löslicher Doppelsalze, die Fällung von Eisenoxyd-, Aluminium- und Kupfersalzen etc. durch Aetzalkalien.

Anwendung. Die Weinsäure dient ausser zu arzneilichen Zwecken, zur Herstellung von Limonaden und anderen erfrischenden Getränken,

zur Bereitung von Brausepulver, als Reagens auf Kaliumsalze, sowie als Aetzbeize in der Färberei und Druckerei.

Prüfung. Die Weinsäure gelange nur in vollkommen farblosen, trocknen, luftbeständigen Krystallen oder einem daraus bereiteten Pulver von entsprechenden Eigenschaften zur arzneilichen Anwendung.

Sie löse sich in einer gleichen Gewichtsmenge Wasser und in 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. zu einer vollkommen klaren und farblosen Flüssigkeit auf. Beim Glühen hinterlasse die Weinsäure keinen feuerbeständigen Rückstand.

Die aus 2 bis 3 g im Verhältniss von 1 : 5 bereitete wässerige Weinsäurelösung erleide beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung keine bräunliche Färbung (namentlich bei der Betrachtung gegen einen weissen Untergrund hervortretend): Blei, Kupfer —. Anstatt die Weinsäurelösung mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, kann man dieselbe auch in concentrirterem Zustande (1 : 2) mit einem gleichen Volum gesättigten, klaren Schwefelwasserstoffwassers überschichten, oder mit einem mehrfachen Volume gesättigten Schwefelwasserstoffwassers mischen. Die Anwesenheit von Blei oder Kupfer wird sich im ersteren Falle durch eine bräunliche Zone an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, im letzteren Falle durch eine bräunliche Färbung der Gesammtflüssigkeit bemerkbar machen. Auch auf Zusatz von Ammoniak im Ueberschusse trete in der mit Schwefelwasserstoff versetzten Weinsäurelösung keine Färbung ein: Eisen —. Die Anwesenheit letzterer Verunreinigung würde sich auch durch die bläuliche Färbung zu erkennen geben, welche Ferrocyankaliumlösung in der wässerigen Lösung (1 : 10) der zu prüfenden Weinsäure hervorrufen würde.

Die im Verhältniss von 1 : 10 aus 2 bis 3 g bereitete Weinsäurelösung werde weder durch Chlorbaryum: Schwefelsäure —, noch durch salpetersaures Silber: Salzsäure —, noch durch oxalsaures Ammonium: Kalk —, noch durch Gypswasser: Oxalsäure, Traubensäure —, auch nach längerem Stehen getrübt. Die Prüfung auf Kalksalz wird verschärft, wenn man die Weinsäurelösung zuvor annähernd (nicht vollständig!) mit Ammoniak sättigt.

Weinsaure Salze, Tartrate.

Die Weinsäure ist eine starke zweibasische Säure, welche daher zwei Reihen von Salzen bildet, saure und neutrale, je nachdem ein oder zwei Atome Wasserstoff in derselben durch Metall ersetzt werden, z. B.:

$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases}$
Weinsäure	Saures weinsaures Kalium	Neutrales weinsaures Kalium

Auf dem Wege der Salzbildung werden in der Weinsäure gewöhnlich nur die beiden Wasserstoffatome der Carboxylgruppen: CO.OH, ersetzt, indessen sind auch einige überbasische Tartrate bekannt, in denen auch der Wasserstoff der beiden Alkohol-Hydroxyle: OH, durch Metall vertreten ist.

Ebenso wie die Weinsäure, lenken auch ihre Salze in wässeriger Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab. In Beziehung hiermit steht die Eigenthümlichkeit, dass die Krystalle der weinsauren

Salze, ebenso wie die der Weinsäure selbst, **hemiedrisch** sind, und zwar liegen die hemiedrischen Flächen auf der rechten Seite (vergl. Linksweinsäure).

Die neutralen Alkalitartrate lösen sich in Wasser leicht auf, dagegen sind die entsprechenden sauren Salze darin nur wenig löslich. Die neutralen Tartrate der übrigen Metalle lösen sich in Wasser wenig oder gar nicht auf, werden jedoch durch Zusatz von Weinsäure, Salzsäure oder Salpetersäure darin löslich. Mit Ausnahme des Silber- und Quecksilbertartrates lösen sich alle weinsauren Salze leicht in Kali- und Natronlauge und mit Ausnahme des Quecksilbersalzes auch in Ammoniak.

Bei der trocknen Destillation liefern die weinsauren Salze ähnliche Zersetzungsproducte, wie die Weinsäure selbst. An der Luft erhitzt, verbreiten die Tartrate den Geruch nach verbranntem Zucker.

Saures weinsaures Kalium:

$$C^4H^5KO^6 \text{ oder } C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}.$$

(C: 25,53; H: 2,66; O: 51,06; K: 20,75.)

Kalium bitartaricum, *Kalium tartaricum acidulum*, *tartarus*, *crystalli tartari*, *cremor tartari*, Monokaliumtartrat, Weinstein.

Geschichtliches. Der Weinstein war im rohen Zustande bereits im Alterthum unter dem Namen *τρύξ οἴνου* oder *Faex vini* bekannt. Die Bezeichnung „Tartarus" datirt aus dem 8. Jahrhundert; dieselbe wurde im Mittelalter jedoch nicht allein dem Weinstein beigelegt, sondern auch Salzen, die aus der Asche desselben bereitet wurden, wie z. B. *Tartarus vitriolatus* dem schwefelsauren Kalium, *Tartarus regeneratus* dem essigsauren Kalium etc. Der Alkaligehalt des Weinsteins ist erst durch die Untersuchungen von Marggraf (1764) bekannt geworden.

Vorkommen. Das saure weinsaure Kalium findet sich in der Natur in grosser Verbreitung vor, besonders in dem Safte der Beerenfrüchte.

Der im Handel befindliche Weinstein stammt zum Theil aus dem Weine, aus welchem er sich, gemengt mit Calciumtartrat, Farbstoff etc., beim Lagern in Krusten, abscheidet, zum Theil wird er gewonnen aus der nach der Gährung des Mostes sich absetzenden Weinhefe, sowie aus den Rückständen der Darstellung des Trester- oder Drusenbranntweins (s. S. 138).

Je nach dem Grade der Reinheit des Weinsteins unterscheidet man zwischen rohem, gereinigtem und reinem Weinstein.

Roher Weinstein.
Tartarus crudus.

Der rohe Weinstein findet sich in zwei durch die Farbe verschiedenen Sorten im Handel vor, als weisser und als rother Weinstein, *Tartarus albus* und *Tartarus ruber*, je nachdem die Abscheidung desselben aus Weiss- oder Rothwein erfolgte. Derselbe bildet schmutzig weisse oder schmutzig rothe, harte Krusten, welchen nicht selten mechanische Verunreinigungen wie Holz, Hefereste, Sand etc. beigemengt sind. Ausser Monokaliumtartrat (80 bis 85 Proc.) enthält der rohe Weinstein wechselnde Mengen von Calciumtartrat (2 bis 20 Proc.). Besonders reich an letzterer Verbindung sind einige französische und spanische Weinsteinsorten.

Zur Bestimmung des Gehaltes an saurem weinsaurem Kalium in dem rohen Weinsteine koche man 5 g einer fein zerriebenen Durchschnittsprobe mit 100 g Wasser, filtrire heiss, wasche das Ungelöste mit heissem Wasser nach und lasse alsdann zu den gemischten Filtraten so lange Normal-Barytwasser oder Normal-Aetznatronlösung zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen empfindliches blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet (vergl. S. 162).

171 Gew.-Thle. $Ba(OH)^2$, welche zur Neutralisation erforderlich waren, entsprechen 376 Gew.-Thln. Weinstein, oder 40 Gew.-Thle. $NaOH = 188$ Gew.-Thln. Weinstein.

Gereinigter Weinstein.
Tartarus depuratus.

Darstellung. Die Ueberführung des rohen Weinsteins in gereinigten Weinstein geschieht durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Eiweiss und Thierkohle, behufs Klärung und Entfärbung der erzielten Lösungen. Bei langsamer Abkühlung scheidet sich der gereinigte Weinstein in grösseren Krystallen ab — *Crystalli tartari* —, bei rascher Abkühlung und zeitweiligem Umrühren als weisses, krystallinisches Pulver — Weinsteinrahm, *Cremor tartari* —.

Da das weinsaure Calcium, welches dem rohen Weinsteine gewöhnlich in kleinerer oder grösserer Menge beigemischt ist, durch Umkrystallisation nicht vollständig zu entfernen ist, so enthält der auf diese Weise gereinigte Weinstein zuweilen noch beträchtliche Mengen davon. Meist enthält der gereinigte Weinstein auch kleine Mengen von Eisen und Kupfer und nicht selten auch Blei.

Prüfung. Der gereinigte Weinstein bilde farblose, möglichst durchsichtige (stark kalkhaltiger Weinstein ist undurchsichtig) Krystalle, welche sich in Ammoniakflüssigkeit (1 : 3) klar oder doch nur mit möglichst geringer Trübung lösen: Calciumtartrat in grösserer Menge als 1 Proc. —. Behufs quantitativer Bestimmung des Calciumtartrats verkohle man in einem eisernen Tiegel 2 bis 3 g des zu prüfenden Weinsteins, ziehe die gebildete Kohle mit verdünnter

Salzsäure aus und bestimme in dem Filtrate, nach Uebersättigung desselben mit Ammoniak, das Calcium durch Fällung mit Oxalsäure und Ueberführung des Calciumoxalats in Calciumoxyd (siehe I. anorgan. Thl., S. 487). Die Berechnung des auf diese Weise gefundenen Calciumoxyds auf Calciumtartrat geschieht nach dem Ansatze:

$$CaO : (C^4H^4CaO^6 + 4H^2O) = \text{gefundene Menge } CaO : x$$
$$(56) \qquad (260)$$

Aus der Lösung des Weinsteins in Ammoniak wird der Kalk nicht vollständig durch Oxalsäure abgeschieden, wohl aber aus der wässerigen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung desselben.

Zur weiteren Prüfung des gereinigten Weinsteins versetze man eine Probe der klaren ammoniakalischen Lösung desselben mit Schwefelwasserstoffwasser: es trete nur eine äusserst schwache, nur in dicker Flüssigkeitsschicht, gegen einen weissen Untergrund bemerkbare bräunliche Färbung ein: Blei, Kupfer, Eisen —. Die weitere Prüfung des Weinsteins auf Blei und Kupfer, bezüglich auf Eisen kann leicht in folgender Weise zur Ausführung gelangen: Man löse 3 bis 4 g Weinstein in möglichst wenig Ammoniak, säure hierauf die erzielte Lösung mit Salzsäure schwach an, lasse den wieder abgeschiedenen Weinstein absetzen und prüfe zunächst einen Theil der filtrirten Flüssigkeit (A) mittelst Schwefelwasserstoff auf Blei und Kupfer (siehe unter Weinsäure): es trete nur eine gelbliche, höchstens sehr schwach-bräunliche Färbung ein!

Ein anderer Theil der Flüssigkeit (A) werde mit Rhodankaliumlösung auf Eisen geprüft: es trete keine oder nach einiger Zeit doch nur eine sehr blasse röthliche Färbung ein. Die Prüfung auf Eisengehalt kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man 1 bis 2 g Weinstein in einem Porcellanschälchen mit reiner Salzsäure anfeuchtet und alsdann hierzu direct einige Tropfen Rhodankaliumlösung fügt.

Ein dritter Theil der Flüssigkeit (A) diene zur Prüfung auf Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum: auch nach längerem Stehen mache sich kaum eine Trübung bemerkbar.

Zur Prüfung auf Chloride versetze man die Salpetersäure enthaltende wässerige Weinsteinlösung mit salpetersaurer Silberlösung: es werde hierdurch keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung verursacht.

Ein gereinigter Weinstein, welcher mehr als Spuren von Kupfer, Blei und Eisen enthält, ist zu verwerfen.

Anwendung. Der gereinigte Weinstein dient, ausser zu arzneilichen Zwecken, zur Darstellung von anderen weinsauren Salzen und von kohlensaurem Kalium; zur Bereitung von Beizen in der Färberei; zur Herstellung des Silbersuds (s. I. anorgan. Thl., S. 816); sowie gemischt mit Kochsalz und Alaun zum Blanksieden von Metallen; gemengt mit Kreide und Alaun als Silberputzpulver etc.

Ein Gemisch aus Weinstein und Salpeter findet auch als Flussmittel, theilweise auch als Oxydationsmittel bei metallurgischen Operationen Verwendung. Je nach den Mengenverhältnissen von Weinstein und Salpeter resultirt beim Glühen eine schwarze oder eine weisse Masse, die man als schwarzen und als weissen Fluss bezeichnet.

Reiner Weinstein.

Tartarus purus.

Die Darstellung von chemisch reinem, vollkommen kalkfreiem Weinstein aus gereinigtem Weinstein ist mit Schwierigkeiten und grossen Verlusten verknüpft, sie geschieht daher am einfachsten in folgender Weise: 150 Thle. chemisch reiner Weinsäure werden in 500 Thln. destillirten Wassers gelöst, die Lösung im Wasserbade auf nahezu 100° erhitzt, alsdann mit reiner Pottasche neutralisirt — es werden hierzu etwa 138 Thle. K^2CO^3 erforderlich sein —, und filtrirt:

$C^4H^6O^6$	+	K^2CO^3	=	$C^4H^4K^2O^6$	+	CO^2	+	H^2O
Weinsäure (150)		Kohlensaures Kalium (138)		Neutrales weinsaures Kalium (226)		Kohlensäureanhydrid		Wasser

Zu der auf diese Weise erhaltenen Lösung von neutralem weinsaurem Kalium füge man hierauf unter Umrühren eine filtrirte Lösung von 150 Thln. chemisch reiner Weinsäure in 300 Thln. Wasser und stelle das Gemisch an einem kühlen Orte einige Zeit bei Seite:

$C^4H^4K^2O^6$	+	$C^4H^6O^6$	=	$2\,C^4H^5KO^6$
Neutrales weinsaures Kalium (226)		Weinsäure (150)		Saures weinsaures Kalium (376)

Das ausgeschiedene krystallinische Weinsteinpulver werde auf einem Filter oder Colatorium gesammelt und nach dem Abtropfen getrocknet. Aus der abgeflossenen Lösung können durch Eindampfen weitere Krystallisationen von reinem Weinstein gewonnen werden.

Bis auf kleine Mengen lässt sich das Calciumtartrat dem gereinigten Weinsteine durch Digestion des letzteren mit salzsäurehaltigem Wasser entziehen. Zu diesem Zwecke rührt man in einer Porcellanschale 10 Thle. gereinigten, sehr fein gepulverten Weinsteins mit 10 Thln. destillirten Wassers und 1 Thle. reiner Salzsäure an, digerirt die Masse einige Zeit im Wasserbade, lässt sie alsdann erkalten, sammelt hierauf das krystallinische Pulver auf einem Filter oder Colatorium und wäscht es so lange mit kleinen Quantitäten kalten Wassers aus, bis im Filtrate keine Chlorreaction mehr vorhanden ist. Das salzsäurehaltige Filtrat enthält neben freier Weinsäure und Chlorcalcium beträchtliche Mengen von Weinstein in Lösung. Um die in dem Filtrate befindliche Weinsäure und den gelösten Weinstein nutzbar zu machen, neutralisire man die gesammte saure Flüssigkeit mit Kalkmilch, sammle das ausgeschiedene Calciumtartrat und verarbeite es, nach dem sorgfältigen Auswaschen, wie Seite 397 erörtert, auf Weinsäure.

Eigenschaften. Das saure weinsaure Kalium bildet harte, farblose, luftbeständige, rhombische Krystalle vom specif. Gewichte 1,956. Der Weinstein löst sich bei 15° C. in 220 Thln., bei 100° C. in 15 Thln. Wassers zu einer sauer reagirenden und säuerlich schmeckenden Flüssigkeit, welche den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt.

100 Thle. Wasser lösen nach Alluard an Weinstein bei:

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
0,32	0,40	0,57	0,90	1,31	1,81	2,40	3,20	4,50	5,76	6,90

Durch Mineralsäuren, namentlich durch Salzsäure und Salpetersäure, wird die Löslichkeit des Weinsteins in Wasser beträchtlich erhöht. Auch andere Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Citronensäure, wirken in ähnlicher Weise. Essigsäure ist nur von geringem Einflusse auf die Löslichkeit des Weinsteins, Weinsäure vermindert sogar dieselbe. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen denselben leicht auf. In Alkohol ist der Weinstein kaum löslich; ganz unlöslich ist er in Aether.

Wird der Weinstein der trocknen Destillation unterworfen, so resultirt neben gasförmigen und theerartigen Producten eine wässerige Flüssigkeit, welche Ameisensäure, Essigsäure, Pyrotraubensäure, Pyroweinsäure, Aceton etc. enthält. Dieselbe fand früher unter dem Namen *Liquor pyrotartaricus* arzneiliche Verwendung und wurde zu diesem Zwecke durch Destillation von rohem Weinstein aus eisernen oder kupfernen Retorten bereitet. Als Rückstand bleibt bei dieser Destillation mit Kohle gemengtes kohlensaures Kalium — Weinsteinsalz, *Sal tartari* —.

Prüfung. Der reine Weinstein sei vollkommen frei von Kupfer, Blei und Eisen; die ammoniakalische Lösung desselben erleide daher durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser durchaus keine Veränderung. Derselbe sei frei von Sulfaten und enthalte höchstens Spuren von Chloriden (vgl. *Tartarus depuratus*).

Beim Erwärmen mit Natronlauge mache sich kein Geruch nach Ammoniak bemerkbar: saures weinsaures Ammonium —.

Calciumtartrat. Ein geringer Kalkgehalt (nach E. Biltz $^2/_3$ Procent Calciumtartrat) kann, wie bereits S. 404 erwähnt, nicht durch Oxalsäure in ammoniakalischer Weinsteinlösung nachgewiesen werden, wohl aber in wässeriger mit Essigsäure angesäuerter Lösung. Der Nachweis gelingt leicht, wenn man nach E. Biltz 1 g des zu prüfenden Weinsteins mit 5 g 30 procentiger Essigsäure, unter öfterem Umschütteln, $^1/_2$ Stunde bei Seite stellt, dann 25 g Wasser zufügt, filtrirt und das Filtrat mit 8 Tropfen oxalsaurer Ammoniumlösung (1 : 20) versetzt. Ist der geprüfte Weinstein kalkfrei (nach obiger Vorschrift aus Weinsäure bereitet), so tritt selbst auch nach tagelangem Stehen keine Trübung ein; bei einem Gehalte von $^1/_8$ Proc. Calciumtartrat beginnt schon nach $^1/_2$ Minute eine Trübung von ausgeschiedenem Calciumoxalat; bei $^1/_4$ Proc. nach $^3/_4$ bis 1 Minute und bei $^1/_6$ Proc. erst nach $1^3/_4$ bis 2 Minuten.

Ein *Tartarus purus*, welcher nach obiger Prüfung schon vor Ablauf einer Minute eine Trübung zeigt, ist als solcher zu verwerfen.

Anwendung. Der reine Weinstein findet zu arzneilichen Zwecken und zur Darstellung anderer weinsaurer Salze Verwendung.

Neutrales weinsaures Kalium:

$$C^4H^4K^2O^6 + \frac{1}{2}H^2O \text{ oder } C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases} + \frac{1}{2}H^2O.$$

(C: 20,43; H: 1,70; O: 40,85; K: 33,19; H^2O: 3,83.)

Syn.: *Kalium tartaricum*, *tartarus tartarisatus*, Dikaliumtartrat.

Geschichtliches. Das neutrale weinsaure Kalium wurde zuerst im 16. Jahrhundert durch Zusammenbringen von Weinstein und Weinsteinasche dargestellt und als *Tartarus tartarisatus* arzneilich angewendet. Die Zusammensetzung desselben ist jedoch erst durch die Untersuchungen von Marggraf und von Rouelle (1770) bekannt geworden.

Darstellung. 100 Thle. kalkfreien, oder wenigstens nicht mehr als $\frac{1}{6}$ Proc. Calciumtartrat enthaltenden Weinsteins übergiesse man mit 100 Thln. destillirten Wassers, erwärme das Gemisch im Wasserbade, trage allmälig so viel reines kohlensaures Kalium (etwa 37 Thle.) oder saures kohlensaures Kalium (etwa 54 Thle.) ein, dass die heisse Flüssigkeit, nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung, schwach alkalische Reaction angenommen hat; alsdann filtrire man die durch Absetzenlassen geklärte Lösung, dampfe dieselbe bis zur beginnenden Salzhaut ein, und stelle sie zur Krystallisation bei Seite:

$2C^4H^5KO^6$	+	K^2CO^3	=	$2(C^4H^4K^2O^6 + \frac{1}{2}H^2O)$	+	CO^2
Saures weinsaures Kalium		Kohlensaures Kalium		Neutrales weinsaures Kalium		Kohlensäureanhydrid
(376)		(138)		(470)		

$$\underset{(376)}{2C^4H^5KO^6} + \underset{(200)}{2KHCO^3} = \underset{(470)}{2(C^4H^4K^2O^6 + \frac{1}{2}H^2O)} + 2CO^2 + H^2O$$

Die nach einigem Stehen abgeschiedenen Krystalle sind auf einem Trichter zu sammeln und nach dem vollständigen Abtropfen zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen und abermaliges Abkühlen eine weitere Krystallisation von neutralem weinsaurem Kalium erzielt werden.

100 Thle. reinen Weinsteins liefern der Theorie nach 125 Thle. neutralen weinsauren Kaliums (in praxi etwas mehr als 100 Thle.):

$$\underset{376}{2C^4H^5KO^6} : \underset{470}{2(C^4H^4K^2O^6 + \frac{1}{2}H^2O)} = 100 : x; \quad x = 125.$$

Um aus den letzten, gewöhnlich etwas gelblich gefärbten Mutterlaugen, den gelösten Weinstein wieder abzuscheiden, verdünne man sie bis zum specif. Gewichte 1,208 und füge alsdann auf 5 Thle. derselben 1 Thl. Weinsäure zu, welche zuvor in der doppelten Menge Wassers gelöst ist. Der nach einiger Zeit abgeschiedene Weinstein werde gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und hierauf getrocknet.

Zur Darstellung des neutralen weinsauren Kaliums ist ein möglichst kalkfreier Weinstein anzuwenden, da ein stark kalkhaltiger Weinstein auch ein stark kalkhaltiges *Kalium tartaricum* liefert. Letzteres ist auch selbst dann noch der Fall, wenn man bei der Bereitung einen Ueberschuss von Kaliumcarbonat anwendet und man die alkalische Flüssigkeit

vor der Filtration längere Zeit bei Seite stellt, da das neutrale Kaliumtartrat beträchtliche Mengen von Calciumtartrat in Lösung hält.

Ein vollständig kalkfreies Präparat wird nur bei Anwendung von vollständig kalkfreiem Weinstein oder durch directe Neutralisation von reiner Weinsäure mit reinem Kaliumcarbonat (siehe unter *Tartarus purus*) erzielt.

Eigenschaften. Das neutrale weinsaure Kalium bildet farblose, durchsichtige, luftbeständige, monokline Krystalle vom specif. Gewichte 1,960. Dieselben lösen sich bei 15° C. in $^3/_4$ Thln., bei 100° C. in $^1/_2$ Thl. Wasser zu einer neutralen, nicht unangenehm salzig schmeckenden, rechtsdrehenden Flüssigkeit. In Alkohol ist das Salz, selbst beim Kochen, nur wenig löslich. Aus der concentrirten wässerigen Lösung des neutralen Kaliumtartrats scheiden Säuren, sogar auch Essigsäure, Weinsäure, Kohlensäure, ebenso auch Brom, Weinstein aus.

Bei 100° verliert das Salz nichts an Gewicht, da es erst bei 150 bis 160° C. sein Krystallwasser abgiebt. Bei höherer Temperatur erleidet es eine ähnliche Zersetzung wie der Weinstein.

Prüfung. Das neutrale weinsaure Kalium bilde vollkommen farblose und durchsichtige Krystalle, die sich in $^3/_4$ Thln. kalten Wassers klar und mit neutraler oder sehr schwach alkalischer Reaction auflösen.

Die wässerige (1 : 5), mit Ammoniak schwach alkalisch gemachte Lösung des Salzes werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert: Kupfer, Blei, Eisen — (über die Einzelprüfung auf diese Metalle siehe unter *Tartarus depuratus*). Salpetersaures Baryum verursache in der mit Salpetersäure angesäuerten, von ausgeschiedenem Weinstein abfiltrirten, wässerigen Lösung (1 : 10), selbst auch nach längerem Stehen, keine Trübung: schwefelsaures Salz —; Silberlösung bewirke unter gleichen Bedingungen nur eine geringe Trübung.

Zur Prüfung auf Calciumtartrat löse man 1 g des zu untersuchenden Salzes in 25 g Wasser, füge 5 g Essigsäure von 30 Proc. zu und prüfe die vom ausgeschiedenen Weinstein abfiltrirte Flüssigkeit, wie unter *Tartarus purus* angegeben ist.

Das neutrale weinsaure Kalium findet nur zu arzneilichen Zwecken Verwendung.

Das specifische Gewicht der Lösung des Dikaliumtartrats beträgt bei 19,5° C., nach Kremers:

Procente ($C^4H^4K^2O^6 + \frac{1}{2}H^2O$)	5	10	15	20	25	30
Specifisches Gewicht	1,032	1,063	1,097	1,133	1,170	1,208

35	40	45	50
1,249	1,290	1,335	1,380

Weinsaures Kalium-Natrium:

$$C^4H^4KNaO^6 + 4H^2O \text{ oder } C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.ONa\end{cases} + 4H^2O.$$

(C: 17,02; H: 1,42; O: 34,04; K: 13,83; Na: 8,16; H^2O: 25,53.)

Syn.: *Kalium-Natrium tartaricum*, *natro-kali tartaricum*, *tartarus natronatus*, *sal polychrestum Seignetti*, Kalium-Natriumtartrat, Seignettesalz, *sel de Rochelle.*

Geschichtliches. Das weinsaure Kalium-Natrium ist um 1672 von Apotheker P. Seignette in Rochelle entdeckt und als Arzneimittel empfohlen worden. Da die Bereitung dieses Salzes anfänglich geheim gehalten wurde, so kam es, dass die Darstellung desselben aus Weinstein und Soda von Alicante erst 1731 durch die Versuche von Boulduc und von Geoffroy bekannt wurde.

Darstellung. 100 Thle. möglichst kalkfreien Weinsteins (siehe *Kalium tartaric.*) werden mit 500 Thln. destillirten Wassers übergossen, im Wasserbade erwärmt und alsdann mit soviel gereinigter Soda- (etwa 76 Thln.) versetzt, bis die heisse Flüssigkeit, nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung, neutral oder schwach alkalisch reagirt. Hierauf werde die durch Absetzenlassen geklärte Lösung filtrirt, bis zur eben beginnenden Salzhaut eingedampft, und dann zum Erkalten bei Seite gestellt:

$$\underset{\substack{\text{Weinstein}\\(376)}}{2\,C^4H^5KO^6} + \underset{\substack{\text{Kohlensaures Natrium}\\(286)}}{[Na^2CO^3 + 10\,H^2O]}$$

$$= \underset{\substack{\text{Weinsaures Kalium-Natrium}\\(564)}}{2\,[C^4H^4KNaO^6 + 4\,H^2O]} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O}$$

Die ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und nach dem Abtropfen, bei gewöhnlicher Temperatur, zu trocknen. Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen weitere Krystallisationen.

100 Thle. reiner Weinstein liefern theoretisch 150 Thle. weinsaures Kalium-Natrium:

$$\underset{376}{2\,C^4H^5KO^6} : \underset{564}{2\,[C^4H^4KNaO^6 + 4\,H^2O]} = 100 : x;\ x = 150$$

In praxi ist die Ausbeute eine etwas geringere (etwa 120 Thle.), da die letzten Mutterlaugen meist schlecht ausgebildete, meist auch etwas gefärbte Krystalle liefern.

Um aus den letzten Mutterlaugen den Weinstein wieder abzuscheiden, verdünne man sie bis zum specif. Gewichte 1,162, füge zu 100 Thln. derselben, unter Umrühren, 16 Thle. reiner Salzsäure von 25 Proc. HCl, und stelle die Mischung einige Zeit bei Seite. Der ausgeschiedene Weinstein ist alsdann zu sammeln und nach dem vollständigen Abtropfen so lange mit kleinen Mengen kalten destillirten Wassers auszuwaschen, bis das Ablaufende keine Chlorreaction mehr liefert.

Bei Anwendung eines kalkhaltigen Weinsteins zur Darstellung von Seignette-Salz bleibt stets etwas Calciumtartrat gelöst, welches sich den Krystallen des Salzes beimengt, obschon es sich aus verdünnter, schwach alkalischer Lösung, bei längerem Stehen leichter und vollständiger ausscheidet, als dies aus der Lösung des weinsauren Kaliums (siehe S. 407) der Fall ist.

Zur Darstellung eines vollkommen kalkfreien Präparates neutralisire man eine Lösung von 150 Thln. reiner Weinsäure in 500 Thln. destillirten Wassers in der Wärme mit reiner Pottasche (etwa 138 Thln. K^2CO^3), füge zu der neutralen Lösung noch 150 Thle. Weinsäure zu, und sättige den gebildeten Weinstein mit reiner Soda (etwa 286 Thln. $Na^2CO^3 + 10H^2O$). Die neutrale Flüssigkeit werde hierauf heiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gesetzt.

Eigenschaften. Das weinsaure Kalium-Natrium bildet grosse, farblose, durchsichtige rhombische Säulen, welche mit 4 bis 16 Seitenflächen versehen sind und ein specif. Gewicht von 1,767 besitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Salz in etwa $1^1/_2$ Thln., bei 100° in etwa $^1/_3$ Thl. Wasser zu einer neutralen, nicht unangenehm salzig schmeckenden, rechtsdrehenden Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren Weinstein abgeschieden wird. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

An trockner Luft verwittern die Krystalle des Seignette-Salzes. Rasch erhitzt, schmelzen sie zwischen 70 und 80° C. in ihrem Krystallwasser. Bei 100° verliert das Salz nur 3 Mol. Krystallwasser, das vierte Molecül geht erst bei 130° C. weg. Bei 220° C. tritt Zersetzung ein, und bleibt schliesslich beim Glühen ein kohlehaltiges Gemisch gleicher Molecüle Kalium- und Natriumcarbonat zurück.

Anwendung. Das weinsaure Kalium-Natrium findet als Abführmittel und zur Herstellung der Fehling'schen Kupferlösung Verwendung.

Die Prüfung des Seignette-Salzes werde in gleicher Weise ausgeführt, wie die des neutralen weinsauren Kaliums.

Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung des weinsauren Kalium-Natrium beträgt bei 19,5° C., nach Kremers:

Procente ($C^4H^4KNaO^6 + 4H^2O$)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Specifisches Gewicht	1,025	1,050	1,078	1,105	1,134	1,162	1,193	1,224	1,255	1,287

Saures weinsaures Natrium:

$$C^4H^5NaO^6 + H^2O \text{ oder } C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.ONa\\CO.OH\end{cases} + H^2O,$$

wird erhalten durch Neutralisation von 1 Thle. Weinsäure mit kohlensaurem Natrium und Versetzen der so erzielten heissen Lösung mit noch 1 Thle. Weinsäure. Das Salz bildet wasserhelle, rhombische, sauer schmeckende und reagirende Säulen, welche sich in 9 Thln. kalten und in 1,8 Thln. kochenden Wassers lösen.

Neutrales weinsaures Natrium: $C^4H^4Na^2O^6 + 2H^2O$ oder

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.ONa\\CO.ONa\end{cases} + 2H^2O.$$

(C: 20,87; H: 1,74; O: 41,74; Na: 20,0; H^2O: 15,65.)

Syn.. *Natrium tartaricum*, Dinatriumtartrat.

Darstellung. Die heisse Lösung von 100 Thln. Weinsäure in 200 Thln. destillirten Wassers werde mit gereinigter Soda neutralisirt (mit etwa 190 Thln.), die heisse Lösung filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt:

$$\underset{\substack{\text{Weinsäure}\\(150)}}{C^4H^6O^6} + \underset{\substack{\text{Kohlens. Natrium}\\(286)}}{(Na^2CO^3 + 10H^2O)} = \underset{\substack{\text{Weins. Natrium}\\(230)}}{(C^4H^4Na^2O^6 + 2H^2O)}$$

$$+ \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{9H^2O}$$

100 Thle. Weinsäure liefern der Theorie nach 153,3 Thle. weinsaures Natrium:

$$\underset{150}{C^4H^6O^6} : \underset{230}{(C^4H^4Na^2O^6 + 2H^2O)} = 100 : x;\ x = 153,3$$

Eigenschaften. Das neutrale weinsaure Natrium bildet durchsichtige, bisweilen zu Büscheln vereinigte, luftbeständige, rhombische Krystalle vom specif. Gewichte 1,794. Die Krystalle lösen sich in 2 Thln. kalten und in einer sehr geringen Menge heissen Wassers, nicht aber in absolutem Alkohol. Bei raschem Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser.

Die Prüfung des weinsauren Natriums, welches bisweilen arzneiliche Anwendung findet, werde entsprechend der des weinsauren Kaliums ausgeführt.

Saures weinsaures Ammonium: $C^4H^5(NH^4)O^6$, scheidet sich als ein krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver aus, wenn man Weinsäure mit Ammoniak neutralisirt und der so erzielten Lösung noch eine gleiche Menge Weinsäure zusetzt.

Neutrales weinsaures Ammonium: $C^4H^4(NH^4)^2O^6$, bereitet durch Eindampfen von mit Ammoniak übersättigter Weinsäurelösung, unter öfterem Zusatz von etwas Ammoniak, bildet leicht lösliche, durchsichtige, monokline Krystalle, welche schon beim Aufbewahren einen Theil des Ammoniumgehaltes als Ammoniak abgeben.

Weinsaures Kalium-Ammonium: $C^4H^4K(NH^4)O^6 + \frac{1}{2}H^2O$

oder $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.ONH^4\end{cases} + \frac{1}{2}H^2O$.

(C: 22,43; H: 1,87; O: 44,86; K: 18,22; NH^4: 8,41; H^2O: 4,21.)

Syn.: *Kalium-Ammonium tartaricum, tartarus ammoniatus, tartarus solubilis ammoniacalis*, Ammoniakweinstein, Kalium-Ammoniumtartrat.

Geschichtliches. Der *Tartarus ammoniatus* wurde bereits im 17. Jahrhundert von Lemery bereitet. Die gegenwärtig übliche Darstellungsweise ist durch Trommsdorff, Gren und Bucholz bekannt geworden.

Darstellung. 100 Thle. kalkfreien Weinsteins übergiesse man mit 100 Thln. heissen destillirten Wassers und füge unter Umrühren soviel Ammoniakflüssigkeit zu (etwa 100 Thle. von 10 Proc. NH^3), bis alles gelöst ist und die Flüssigkeit stark nach Ammoniak riecht:

$$2C^4H^5KO^6 + 2NH^4OH = 2[C^4H^4K(NH^4)O^6 + \tfrac{1}{2}H^2O] + H^2O$$

Weinstein (376) — Ammonium-hydroxyd (340 v. 10 Proc. NH^3) — Weinsaures Kalium-Ammonium (428) — Wasser

Die filtrirte Lösung werde hierauf bei mässiger Wärme, unter zeitweiligem Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit oder von etwas gepulvertem kohlensaurem Ammonium, bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft und alsdann zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

100 Thle. Weinstein liefern *in praxi* etwas mehr als 100 Thle. Kalium-Ammoniumtartrat.

Aus der letzten Mutterlauge kann durch Zusatz von Salz- oder Essigsäure der noch gelöste Weinstein nicht wieder rein abgeschieden werden, da sich ihm etwas saures weinsaures Ammonium beimengt. Zur Wiedergewinnung des Weinsteins dampfe man die letzten Mutterlaugen zur Trockne ein und erhitze den Rückstand auf 120° C. (s. unten).

Eigenschaften. Das weinsaure Kalium-Ammonium bildet durchsichtige, monokline, dem Dikaliumtartrat isomorphe Säulen vom specif. Gewichte 1,700. Das Salz löst sich in 2 Thln. kalten und in weniger als 1 Thle. heissen Wassers zu einer kühlend-salzig schmeckenden Flüssigkeit. Bei längerer Aufbewahrung giebt das weinsaure Kalium-Ammonium Ammoniak ab und wird in Folge des hierdurch zurück gebildeten Weinsteins undurchsichtig und in Wasser schwer löslich:

$$C^4H^4K(NH^4)O^6 = C^4H^5KO^6 + NH^3.$$

Bei 120° C. verliert das Salz vollständig seinen Gehalt an Ammoniak und Wasser und es bleibt reiner Weinstein zurück.

Die Prüfung des gegenwärtig nur noch selten arzneilich angewendeten *Tartarus ammoniatus* geschieht wie die des *Kalium tartaricum*. Das Salz bilde durchsichtige, in Wasser vollständig lösliche Krystalle.

Das weinsaure Natrium-Ammonium: $C^4H^4Na(NH^4)O^6 + 4H^2O$, ist isomorph mit dem *Tartarus natronatus*. Dasselbe wird aus saurem weinsaurem Natrium, entsprechend dem *Tartarus ammoniatus*, dargestellt.

Das saure und neutrale weinsaure Lithium: $C^4H^5LiO^6 + 1\frac{1}{2}H^2O$ und $C^4H^4KLi^2O^6$, sind leicht lösliche, nur schwierig krystallisirende Salze. Das weinsaure Kalium-Lithium: $C^4H^4KLiO^6 + H^2O$, bereitet durch Sättigung von Weinstein mit Lithiumcarbonat, bildet grosse, leicht lösliche Prismen.

Weinsaures Calcium: $C^4H^4CaO^6 + 4H^2O$ (Calciumtartrat), findet sich in vielen Pflanzen fertig gebildet vor. Dasselbe entsteht beim Vermischen von Lösungen der neutralen Alkalitartrate mit Chlorcalcium als ein amorpher, bald krystallinisch werdender, weisser Niederschlag, welcher in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist. In kochendem Wasser löst sich das Calciumtartrat nur im Verhältnisse von 1 : 350, leicht löslich ist es dagegen in den meisten Säuren, in Kali- und Natronlauge, in Chlorammonium und anderen Ammoniaksalzen (vergl. S. 400). Auch von den löslichen Tartraten, namentlich den Alkalitartraten, wird das weinsaure Calcium in beträchtlichen Mengen gelöst.

Weinsaures Baryum: $C^4H^4BaO^6$, weinsaures Strontium: $C^4H^4SrO^6 + 4H^2O$, und weinsaures Blei: $C^4H^4PbO^6$ (s. S. 400), bilden in Wasser schwer- oder unlösliche, krystallinische, weisse Pulver.

Weinsaures Magnesium: $C^4H^4MgO^6 + 4H^2O$, bereitet durch Digestion von verdünnter Weinsäurelösung mit basisch kohlensaurem Magnesium, scheidet sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung, bezüglich beim Eindampfen derselben, in Krusten ab, welche sich bei 16° C. in 122 Thln. Wasser lösen.

Weinsaures Zink: $C^4H^4ZnO^6 + H^2O$, scheidet sich als weisses, in Wasser schwer lösliches Krystallmehl aus, beim Vermischen von essigsaurer Zinklösung mit Weinsäure, oder der Lösungen von Zinksulfat und neutralem Kaliumtartrat.

Weinsaures Eisenoxydul: $C^4H^4FeO^6$ + aq., bildet sich als ein blassgrünes, in Wasser schwer lösliches, leicht oxydirbares Pulver, beim Zusammenbringen der Lösungen von Eisenvitriol und neutralem Kaliumtartrat.

Weinsaures Eisenoxyd: $(C^4H^4O^6)^3Fe^2$, entsteht beim Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in Weinsäure. Dampft man die so erhaltene Lösung unter 50° C. ein, so bleibt das Salz als ein schmutzig gelbes Pulver zurück. Ueber 50° C. zersetzt sich die Lösung unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid.

Weinsaures Aluminium findet sich natürlich vor im *Lycopodium clavatum*. Künstlich wird dasselbe dargestellt durch Lösen von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in Weinsäure und Eindampfen der so erzielten Lösung bei mässiger Wärme. Das Aluminiumtartrat bildet eine gummiartige, nicht zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Masse.

Weinsaures Kupfer: $C^4H^4CuO^6 + 3H^2O$, entsteht als ein bläulichgrüner, krystallinischer Niederschlag beim Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von Kupfersulfat und neutralem Kaliumtartrat. In Wasser ist das Salz nur wenig löslich, dagegen löst es sich leicht mit tiefblauer Farbe in Kali- und Natronlauge sowie in Ammoniakflüssigkeit. Die Löslichkeit des Kupfertartrats in Kali- oder Natronlauge beruht auf der Bildung eines löslichen, überbasischen Alkali-Kupfertartrats, z. B.: $C^2H^2(O^2Cu)\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases}$. Letztere Salze bilden sich auch beim Vermischen von Kupfersalzen mit Weinsäure und darauf folgenden Zusatz von Aetzkali. Das weinsaure Kupfer-Natrium:

$C^2H^2(O^2Cu)\begin{cases}CO.ONa\\CO.ONa\end{cases}$, bildet den wirksamen Bestandtheil der Fehling'schen Kupferlösung (s. Traubenzucker). Ueberschüssiges Aetzkali scheidet aus der Lösung dieser Salze kein Kupferoxyd aus.

Weinsaures Quecksilberoxydul: $C^4H^4Hg^2O^6$, weinsaures Quecksilberoxyd: $C^4H^4HgO^6$, und weinsaures Silber: $C^4H^4Ag^2O^6$, bilden weisse, krystallinische, in Wasser schwer lösliche Pulver. Sie werden dargestellt durch Fällung der wässerigen Lösung des betreffenden salpetersauren Salzes mit neutralem Kaliumtartrat.

Die Wasserstoffatome der beiden Carboxylgruppen können in der Weinsäure auf dem Wege der Salzbildung nicht allein durch Metalle ersetzt werden, sondern auch durch einwerthige, metallhaltige Atomcomplexe. Namentlich sind es die Sauerstoffverbindungen dreiwerthig auftretender Elemente, z. B. $As'O$: Arsenyl; $Sb'O$: Antimonyl; $Bi'O$: Bismuthyl; $B'O$: Boryl; $Fe'O$: Ferryl, welche ähnlich wie die einwerthigen Metalle ein, zuweilen auch beide Wasserstoffatome der in der Weinsäure vorhandenen Carboxylgruppen vertreten können.

Weinsaures Arsenyl-Kalium: $C^4H^4K(As'O)O^6$, und weinsaures Arsenyl-Natrium: $C^4H^4Na(As'O)O^6$, sind nur schwierig krystallisirbar. Weinsaures Arsenyl-Ammonium: $C^4H^4(NH^4)(As'O)O^6 + aq.$, wird dargestellt durch längeres Kochen von Arsenigsäureanhydrid mit einer Lösung von saurem weinsaurem Ammonium. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzen sich zunächst Krusten von saurem weinsaurem Ammonium mit etwas Arsenigsäureanhydrid ab, sodann scheiden sich aber aus der concentrirten Flüssigkeit grosse, farblose, glasglänzende Krystalle von weinsaurem Arsenyl-Ammonium aus.

Weinsaures Antimonyl: $C^4H^4(Sb'O)^2O^6 + H^2O$, entsteht beim Fällen einer Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure mit Alkohol. Dasselbe bildet ein weisses, körniges Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in der Lösung des neutralen Kaliumtartrats, unter Bildung von Brechweinstein, leicht auflöst.

Weinsaures Antimonyl-Kalium: $C^4H^4K(Sb'O)O^6 + \frac{1}{2}H^2O$

oder $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.O(Sb'O)\end{cases} + \frac{1}{2}H^2O$.

(C: 14,46; H: 1,20: O: 28,92; K: 11,75; SbO: 40,96; H^2O: 2,71.)

Syn.: *Stibio-Kalium tartaricum, tartarus stibiatus, tartarus emeticus.* Antimonyl-Kaliumtartrat, Brechweinstein.

Geschichtliches. Der Brechweinstein ist im Jahre 1631 von Adrian van Mynsicht entdeckt worden. Glauber (1648) vereinfachte die erste, ziemlich umständliche Bereitungsweise des Präparats, indem er empfahl, Antimonoxyd (*Flores Antimonii*) mit Weinstein zu kochen. Die Bestandtheile des Brechweinsteins lehrte jedoch erst Bergman im Jahre 1773 näher kennen.

Darstellung. 4 Thle. reines, trocknes Antimonoxyd und 5 Thle. reiner kalkfreier Weinstein werden in einer Porcellanschale mit 40 Thln. destillirten Wassers übergossen und unter häufigem Umrühren und Ergänzen des verdampfenden Wassers so lange im Wasserbade erwärmt, bis nahezu alles gelöst ist:

$$2\,C^4H^5KO^6 + Sb^2O^3 = 2\,[C^4H^4K(Sb^IO)O^6 + \tfrac{1}{2}H^2O]$$

Weinstein (376) — Antimonoxyd (288) — Weins. Antimonyl-Kalium (664)

Die auf diese Weise erzielte Lösung werde hierauf filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die abgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier zu trocknen und in wohlverschlossenen Gefässen aufzubewahren. Die Mutterlauge werde mit der geringen, bei der Darstellung des Brechweinsteins ungelöst gebliebenen Menge Antimonoxyds eingedampft, nochmals filtrirt und abermals zur Krystallisation bei Seite gestellt. Letztere Operation werde mit der Mutterlauge so oft wiederholt, als noch gut ausgebildete octaëdrische Brechweinsteinkrystalle resultiren.

Sollten die aus der letzten Mutterlauge abgeschiedenen Krystalle nicht vollständig weiss aussehen, so krystallisire man dieselben aus heissem Wasser, unter Zusatz einer kleinen Menge reiner Thierkohle, um.

Bei der Darstellung des Brechweinsteins empfiehlt es sich, einen kleinen Ueberschuss von Antimonoxyd anzuwenden (4 Thle. Sb^2O^3 anstatt 3,83 Thle. auf 5 Thle. $C^4H^5KO^6$), um eine innigere Berührung des Antimonoxydes mit der Weinsteinlösung und hierdurch eine vollständige Sättigung der letzteren zu bewirken.

5 Thle. reiner Weinstein liefern der Theorie nach 8,83 Thle. Brechweinstein (*in praxi* etwas mehr als 7 Thle.):

$$\underset{188}{C^4H^5KO^6} : \underset{332}{[C^4H^4K(Sb^IO)O^6 + \tfrac{1}{2}H^2O]} = 5 : x;\ x = 8{,}83.$$

Eigenschaften. Das weinsaure Antimonyl-Kalium bildet farblose, durchsichtige, leicht verwitternde rhombische Octaëder vom specif. Gewichte 2,607. Beim Liegen an der Luft, selbst beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen, verlieren die Krystalle einen Theil ihres Wassergehaltes und nehmen hierdurch eine weisse, undurchsichtige Beschaffenheit an. Bei 100° verliert der Brechweinstein den gesammten Gehalt an Krystallwasser; bei 200° C. giebt er abermals Wasser ab und geht dadurch in weinsaures Antimon-Kalium (überbasisches Kalium-Antimontartrat) über:

```
CO.OK                 CO.OK
|                     |
CH.OH                 CH.O\
|              =      |     \
CH.OH                 CH.O——Sb''' + H²O.
|                     |     /
CO.O(Sb'O)            CO.O/
```

Letzteres Umwandlungsproduct, welches aufzufassen ist als Weinstein, in dem 3 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des dreiwerthigen Antimons ersetzt sind, geht beim Auflösen in Wasser wieder in gewöhnlichen Brechweinstein über.

Erhitzt man den Brechweinstein bei Luftzutritt, so verkohlt er unter Funkensprühen und Entwickelung eines weissen Rauches von Antimonoxyd. Beim Glühen in geschlossenen Gefässen bildet sich eine pyrophorische, kohlehaltige, vielleicht eine Legirung von Kalium und Antimon einschliessende Masse, welche, mit wenig Wasser in Berührung gebracht, unter Wasserstoffentwickelung mit Heftigkeit explodirt.

Der Brechweinstein löst sieh bei 15° C. in 14,5 Thln., bei 100° in 2 Thln. Wasser zu einer rechtsdrehenden, schwach sauer reagirenden, anfänglich süsslich, dann widrig-metallisch schmeckenden, stark brechenerregenden Flüssigkeit. In Alkohol ist der Brechweinstein unlöslich. Versetzt man daher eine gesättigte, wässerige Lösung des Salzes mit Alkohol, so scheidet sich zunächst ein amorpher, schnell krystallinisch werdender Niederschlag aus, welcher die gleiche Zusammensetzung besitzt, wie das aus Wasser krystallisirte Salz — alkoholisirter Brechweinstein —.

Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bewirken in wässeriger Brechweinsteinlösung weisse Niederschläge der entsprechenden basischen Antimonsalze. Letztere lösen sich in einem Ueberschusse dieser Säuren, sowie in Weinsäure wieder auf. Essigsäure-, Weinsäure- und Arsenigsäurelösung mischen sich, ohne eine Abscheidung hervorzurufen, mit Brechweinsteinlösung. Dampft man eine Lösung von 9 Thln. Brechweinstein und 4 Thln. Weinsäure bei mässiger Wärme ein, so scheiden sich beim Erkalten neben unverändertem Brechweinstein rhombische Prismen von Weinsäure-Brechweinstein:

$$[C^4H^4K(Sb'O)O^6 + C^4H^6O^6 + 2\frac{1}{2}H^2O]$$

(saurer Brechweinstein), aus.

Auch mit Weinstein verbindet sich der Brechweinstein zu einem in Wasser schwer löslichen, in Blättchen krystallisirenden Doppelsalze: $[C^4H^4K(Sb'O)O^6 + 3\,C^4H^5KO^6]$. Letzteres Salz mischt sich bisweilen dem Brechweinstein bei, wenn bei dessen Bereitung nicht alles, zur Sättigung erforderliche Antimonoxyd, zur Auflösung gelangt.

Arsensäure, Phosphorsäure, Oxalsäure und Gerbsäure scheiden aus Brechweinsteinlösung Niederschläge von unbekannter Zusammensetzung ab, welche sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder lösen.

Schwefelwasserstoff ruft in sehr verdünnter Brechweinsteinlösung (1 : 4000 bis 1 : 4500) nur eine röthliche Färbung hervor; erst auf Zusatz einer Mineralsäure scheidet sich rothes Schwefelantimon: Sb^2S^3, aus. In concentrirterer wässeriger Lösung findet letztere Ausscheidung, auch ohne Mineralsäurezusatz, sofort statt.

Aetzkali, Aetznatron, Ammoniakflüssigkeit, sowie die Lösung der kohlensauren Alkalien, scheiden aus Brechweinsteinlösung weisses Antimonoxyd ab, welches sich in einem Ueberschusse von Kali- oder Natronlauge, nicht aber in der Lösung von Ammoniak oder kohlensauren Alkalien, wieder löst.

Die Salze der alkalischen Erdmetalle, sowie die vieler Schwermetalle scheiden aus gesättigter Brechweinsteinlösung Niederschläge ab, welche aufzufassen sind als weinsaures Antimonylkalium, in dem das Kalium durch jene Metalle ersetzt ist. Auf diese Weise entstehen z. B.: Calciumbrechweinstein: $[C^4H^4(Sb^IO)O^6]^2Ca$, Baryumbrechweinstein: $[C^4H^4(Sb^IO)O^6]^2Ba + H^2O$, Bleibrechweinstein: $[C^4H^4(Sb^IO)O^6]^2Pb$, Silberbrechweinstein: $C^4H^4Ag(Sb^IO)O^6$, Eisenbrechweinstein, Uranylbrechweinstein etc. Schwefelsaures Zink, schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Kupfer fällen die Brechweinsteinlösung nicht; Quecksilberchlorid wird in Quecksilberchlorür verwandelt; Kaliumchromat zu braunem Chromoxydsalz reducirt.

Der Brechweinstein findet als Brechmittel und als Externum in Salben etc. arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Der Brechweinstein bilde farblose Krystalle oder ein rein weisses, krystallinisches Pulver, welches bei gewöhnlicher Temperatur sich in 15 Thln. Wasser zu einer vollkommen klaren, farblosen, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit löst. Beigemengter Weinstein oder Weinstein-Brechweinstein (s. oben) würde hierbei ungelöst bleiben.

Die 1 : 20 bereitete, mit etwas Weinsäure angesäuerte Brechweinsteinlösung werde weder durch Chlorbaryum: Sulfat —, noch durch salpetersaures Silber: Chloride —, noch durch oxalsaures Ammonium: Calciumsalz —, selbst auch bei längerem Stehen, getrübt.

Zur Prüfung auf fremde Metalle versetze man die 1 : 20 bereitete Brechweinsteinlösung mit soviel reiner Natronlauge, dass der anfänglich sich ausscheidende Niederschlag wieder gelöst wird, und füge alsdann starkes Schwefelwasserstoffwasser zu. Es trete weder Färbung noch Trübung ein: Blei, Kupfer, Eisen, Zink —.

Behufs Nachweis von Arsen löse man 0,5 g des zu prüfenden Brechweinsteins in 3 bis 4 g reiner Salzsäure (specif. Gewicht 1,124), füge das doppelte Volum an Bettendorf'schem Reagens (s. I. anorg. Thl., S. 149) zu und erwärme die Mischung $1/2$ bis 1 Stunde im Wasserbade. Es mache sich keine Braunfärbung oder Abscheidung brauner Flocken von metallischem Arsen bemerkbar.

Das dem weinsauren Antimonyl-Kalium entsprechende weinsaure Antimonyl-Natrium: $C^4H^4Na(Sb^IO)O^6 + 1/2H^2O$, und weinsaure Antimonyl-Ammonium: $C^4H^4(NH^4)(Sb^IO)O^6 + 1/2H^2O$, gleichen sowohl in ihrer Bereitungsweise, als auch in ihren Eigenschaften dem gewöhnlichen Brechweinsteine.

Weinsaures Wismuth: $(C^4H^4O^6)^3Bi^2 + 6H^2O$, scheidet sich allmälig in weissen, festen, durch Wasser zersetzbaren Krusten aus, wenn man zu einer Lösung von 3 Thln. Wismuthoxyd in Salpetersäure eine concentrirte warme Lösung von 4 Thln. Weinsäure setzt.

Weinsaures Wismuth-Kalium: $C^4H^2KBiO^6$, entspricht in der Zusammensetzung dem bei 200° C. getrockneten Brechweinstein (s. oben). Dasselbe scheidet sich nach dem Kochen von Weinstein mit Wasser und überschüssigem Wismuthhydroxyd, und Eindampfen des Filtrats als ein weisses, krystallinisches Pulver ab.

Weinsaures Boryl-Kalium: $C^4H^4K(\overset{I}{B}O)O^6$.

(C: 22,43; H: 1,87; O: 44,86; K: 18,22; BO: 12,62.)

Syn.: Borsäure-Weinstein.

Geschichtliches. Der Borsäure-Weinstein ist im unreinen Zustande im Jahre 1754 von Lasonne dargestellt und als *Crême de tartre soluble* in den Arzneischatz eingeführt worden.

Darstellung. Die Lösung von 1 Thle. Borsäure und 2 Thln. kalkfreien Weinsteins in 24 Thln. kochenden Wassers werde auf ein kleines Volum eingedampft und alsdann unter Umrühren mit Alkohol versetzt. Die ausgeschiedene Masse werde hierauf von der Mutterlauge getrennt, in wenig Wasser gelöst und die Lösung abermals mit Alkohol gefällt. Das so gewonnene weinsaure Boryl-Kalium werde gesammelt und in einer Porcellanschale im Wasserbade getrocknet.

$$\underset{\substack{\text{Weinstein}\\(188)}}{C^4H^5KO^6} + \underset{\substack{\text{Borsäure}\\(62)}}{H^3BO^3} = \underset{\substack{\text{Borsäure-Weinstein}\\(214)}}{C^4H^4K(\overset{I}{B}O)O^6} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

Eigenschaften. Das weinsaure Boryl-Kalium bildet eine weisse, amorphe, nicht hygroskopische, sauer reagirende und schmeckende Masse, welche in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich ist. Aus der wässerigen Lösung scheiden Mineralsäuren weder Borsäure noch Weinstein aus. Beim Erhitzen über 200° verwandelt sich das weinsaure Boryl-Kalium in weinsaures Bor-Kalium: $C^4H^2KBO^6$, welches in seiner Zusammensetzung dem bei 200° getrockneten Brechweinstein entspricht (s. S. 415).

Ein Gemenge aus weinsaurem Boryl-Kalium mit Borsäure findet nach der französischen Pharmacopoe als *Tartarus solubilis* arzneiliche Verwendung. Zur Darstellung dieses Präparates verdampfe man die filtrirte Lösung von 1 Thle. Borsäure und 2 Thln. Weinstein in 24 Thln. kochenden Wassers im Wasserbade zur Trockne und zerreibe den amorphen Abdampfungsrückstand nach dem Erkalten.

Borax-Weinstein.

Syn.: *Tartarus boraxatus*, *kalium tartaricum boraxatum*, *cremor tartari solubilis.*

Geschichtliches. Der Borax-Weinstein ist zuerst von Le Févre im Jahre 1728 bereitet und arzneilich angewendet worden.

Darstellung. Der Boraxweinstein der Pharm. germ. wird erhalten durch Auflösen von 2 Thln. Borax und 5 Thln. kalkfreien Weinsteins in 20 Thln. heissen destillirten Wassers, Filtriren der so erzielten Lösung und Eindampfen derselben im Wasserbade, bis sich aus der heissen, zähen Masse durch Ausziehen dünne Blätter formen lassen. Letztere trockne man alsdann bei mässiger Wärme noch vollständig aus, zerreibe sie zu Pulver und hebe dieses in wohlverschlossenen Gefässen auf. Die Ausbeute an Borax-Weinstein beträgt nach obigen Mengenverhältnissen circa 6 Thle.

Eigenschaften. Der nach obiger Vorschrift bereitete Borax-Weinstein bildet ein weisses, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver, welches sich in gleich viel kaltem Wasser zu einer sauer reagirenden und schmeckenden Flüssigkeit löst. Der Borax-Weinstein scheint eine Verbindung von der Formel $C^8H^7K^2Na(\overset{I}{B}O)^2O^{12}$ zu enthalten, deren Bildung durch nachstehende Gleichung illustrirt wird:

$$\underset{\text{Weinstein (752)}}{4C^4H^5KO^6} + \underset{\text{Borax (382)}}{(Na^2B^4O^7 + 10H^2O)} = \underset{\text{Borax-Weinstein (900)}}{2[C^8H^7K^2Na(\overset{I}{B}O)^2O^{12}]} + \underset{\text{Wasser}}{13H^2O}$$

Alkohol vom specif. Gewichte 0,81 entzieht dem Borax-Weinstein sowohl Weinsäure, als auch Borsäure. Mineralsäuren scheiden aus der wässerigen Lösung des Präparates weder Borsäure noch Weinstein aus, deren Ausscheidung findet erst bei vermehrtem Säurezusatz, unter vollständiger Zersetzung des Präparates, statt. Weinsäure scheidet aus der Lösung des Borax-Weinsteins Weinstein aus. Die Abscheidung letzterer Verbindung findet auch statt bei längerer Aufbewahrung der wässerigen Lösung des Borax-Weinsteins.

Prüfung. Der Borax-Weinstein bilde ein weisses, trocknes Pulver, welches sich in der gleichen Menge Wassers vollkommen klar löst. Durch Vermischen mit einem mehrfachen Volumen starken Schwefelwasserstoffwassers erleide diese wässerige Lösung keine Veränderung, auch nicht auf weiteren Zusatz von Ammoniakflüssigkeit: Metalle —.

Die 1 : 10 bereitete wässerige Lösung des zu prüfenden Präparates werde durch oxalsaure Ammonium- oder Oxalsäurelösung (ohne Ammoniakzusatz), auch nach längerem Stehen, nicht getrübt: Calciumverbindungen —, ebenso werde in obiger Lösung durch salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung: Sulfate —, und durch salpetersäurehaltige Silbernitratlösung: Chloride — keine Trübung hervorgerufen.

Der Borax-Weinstein und der Borsäure-Weinstein finden nur arzneiliche Anwendung.

Eisenweinstein.

Syn.: *Tartarus ferratus*, *Ferro-Kalium tartaricum.*

Geschichtliches. Der Eisenweinstein wurde bereits im Anfange des 17. Jahrhunderts als *Tartarus chalybeatus* durch Angelus Sala dargestellt. Mit diesem Präparate stimmen im Wesentlichen überein die später nach anderen Vorschriften bereiteten und als *Tartarus ferruginosus*, *mars solubilis*, *globuli martiales*, *Boules de Nancy*, Stahlkugeln etc. bezeichneten Producte.

a. Roher Eisenweinstein.

Tartarus ferratus crudus.

Darstellung. 1 Thl. Eisenfeile und 5 Thle. rohen, gepulverten Weinsteins werden in einem irdenen Gefässe mit Wasser zu einem Brei angerührt

und letzterer alsdann an einem mässig warmen Orte, unter häufigem Umrühren und Ersetzen des verdampfenden Wassers, so lange digerirt, bis die Masse eine gleichmässig schwarze Farbe angenommen hat und sich eine Probe derselben zum grössten Theile in Wasser mit grünschwarzer Farbe löst. Alsdann trockne man die Masse an einem mässig warmen Orte vollständig aus und verwandle sie in ein Pulver.

Bei der Einwirkung von feuchtem Weinstein auf Eisenfeile entsteht unter Wasserstoffentwickelung zunächst eine weisse, körnige, in Wasser nur wenig lösliche Masse, welche im Wesentlichen aus weinsaurem Eisenoxydul-Kalium: $(C^4H^4KO^6)^2Fe$, besteht. Durch Einwirkung der Luft, welche man bei der Darstellung des Eisenweinsteins durch häufiges Umrühren und durch mässiges Erwärmen zu fördern sucht, geht dieses zunächst gebildete, in Wasser schwer lösliche, weisse Salz allmälig in schwarzbraunes, leicht lösliches, weinsaures Ferryl-Kalium: $C^4H^4K(\overset{I}{Fe}O)O^6$ [Ferryl = $(\overset{I}{Fe}O)$], über. Steigt bei der Bereitung des Eisenweinsteins die Temperatur wesentlich über 50° C., so findet eine Rückverwandlung des allmälig erzeugten Eisenoxydsalzes in Eisenoxydulsalz, auf Kosten der Weinsäure, statt.

Eigenschaften. Der rohe Eisenweinstein bildet ein amorphes Pulver von schwarzgrüner, mit der Länge der Zeit braun werdender Farbe. Derselbe besteht bei richtiger Bereitung zum grössten Theile aus weinsaurem Ferryl-Kalium: $C^4H^4K(Fe^IO)O^6$, dem wechselnde Mengen von weinsaurem Eisenoxydul-Kalium: $(C^4H^4KO^6)^2Fe$, Eisenoxydul-oxyd: Fe^3O^4, metallischem Eisen, basischen Eisentartraten und weinsaurem Calcium (aus dem angewendeteten rohen Weinsteine stammend) beigemengt sind.

Prüfung. Der rohe Eisenweinstein sei in 16 Thln. kalten Wassers zum grössten Theile mit schwärzlich-grüner Farbe löslich. Die Menge des Ungelösten betrage nicht mehr als 10 bis 15 Proc.

Der rohe Eisenweinstein dient besonders zur Herstellung der sogenannten Stahl- oder Eisenbäder.

b. Reiner Eisenweinstein: $C^4H^4K(Fe^IO)O^6$ oder

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.O(Fe^IO)\end{cases}.$$

(C: 18,53; H: 1,54; O: 37,07; K: 15,06; FeO: 27,80.)

Syn.: *Tartarus ferratus purus*, weinsaures Ferryl-Kalium.

Darstellung. Das aus 100 Thln. schwefelsaurer Eisenoxydlösung vom specif. Gewichte 1,317 bis 1,319, wie I. anorg. Thl., S. 604 und 605 angegeben, dargestellte und sorgfältig ausgewaschene Eisenhydroxyd werde mit 28 Thln. reinen, kalkfreien Weinsteins gemischt und die Masse alsdann unter Abschluss des Lichtes bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur so lange digerirt, bis das Eisenhydroxyd sich nahezu vollständig gelöst hat. Die Lösung werde hierauf filtrirt und die braune Flüssigkeit bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne eingedampft:

$2C^4H^5KO^6$	+ $Fe^2(OH)^6$	= $2C^4H^4K(\overset{I}{Fe}O)O^6$	+ $4H^2O$
Weinstein	Eisenhydroxyd	Weinsaures Ferryl-Kalium	Wasser
(376)	(214)	(518)	

Nicht selten bewirkt man das Trocknen des Eisenweinsteins auch derartig, dass man die zum dicken Syrup eingedampfte Lösung mittelst eines Pinsels auf Glasplatten streicht und die Masse hierauf an einem mässig warmen Orte austrocknen lässt. Der Eisenweinstein resultirt auf diese Weise in dünnen Lamellen — als Blätterpräparat —.

Bei der Darstellung des Eisenweinsteins ist die Einwirkung des Lichtes und eine über 50° C. liegende Temperatur zu vermeiden, da anderenfalls leicht eine Reduction des weinsauren Ferryl-Kaliums zu weinsaurem Eisenoxydul-Kalium auf Kosten der Weinsäure stattfindet.

28 Thle. Weinstein werden nach obigen Angaben eine Ausbeute von etwa 38 Thln. Eisenweinstein liefern.

Eigenschaften. Der reine Eisenweinstein oder das weinsaure Ferryl-Kalium bildet eine schwärzlich grüne Masse, welche in dünner Schicht (Lamellenform) das Licht mit rothbrauner Farbe durchlässt. In Wasser löst sich das Salz mit rothbrauner Farbe auf zu einer neutralen, etwas süsslich, kaum eisenartig schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol ist der Eisenweinstein nicht löslich.

Schon wenig über 100° erleidet das trockne weinsaure Ferryl-Kalium, unter Abgabe von Wasser und Kohlensäureanhydrid, sowie Bildung von unlöslichen, Eisenoxydulsalz enthaltenden Verbindungen, eine Zersetzung. Eine ähnliche Zersetzung vollzieht sich auch beim anhaltenden Kochen der wässerigen Auflösung des Präparates. Mineralsäuren scheiden aus der wässerigen Lösung des Eisenweinsteins ein basisches Eisensalz aus, welches sich in einem Ueberschusse der betreffenden Säure wieder auflöst.

Aetzende und kohlensaure Alkalien bewirken in der Kälte keine Fällung, erst beim Kochen findet eine Abscheidung von Eisenhydroxyd statt. Schwefelwasserstoff verursacht die Bildung von schwarzem Schwefeleisen; fügt man jedoch vorher Salzsäure zu, so erfolgt nur eine rein weisse Fällung von ausgeschiedenem Schwefel.

Versetzt man die wässerige Lösung des Eisenweinsteins mit Ferrocyankalium- oder mit Rhodankaliumlösung, so tritt nicht die für die Eisenoxydsalze charakteristische Blau-, bezüglich Rothfärbung ein, letztere erfolgen jedoch sofort auf Zusatz von etwas Salzsäure.

Prüfung. Die Reinheit des als innerliches Arzneimittel dienenden Eisenweinsteins charakterisirt sich durch die vollkommene Löslichkeit in 5 Thln. kalten Wassers, sowie durch das im Vorstehenden angegebene Verhalten gegen Agentien.

2. Links-Weinsäure.

(Antiweinsäure.)

Die Links-Weinsäure, welche durch Zerlegung der Traubensäure (s. dort) gewonnen wird, stimmt in allen ihren Eigenschaften nahezu mit der Rechts-Weinsäure überein. Bei gleicher Krystallform unterscheiden sich diese beiden Säuren hauptsächlich durch das entgegengesetzte Auftreten der hemiëdrischen Flächen und durch entgegengesetztes Drehungsvermögen. Während die hemië-

drischen Flächen bei der Rechts-Weinsäure und bei den Rechts-Tartraten auf der rechten Seite der Krystalle liegen, befinden sich dieselben bei der Links-Weinsäure und bei den Links-Tartraten auf der linken. Die beiderseitigen Krystalle verhalten sich somit wie rechts zu links oder wie das Bild zum Spiegelbilde. Die Lösung der Links-Weinsäure und der Links-Tartrate dreht ferner den polarisirten Lichtstrahl genau so weit nach links, als die Lösungen der Rechts-Weinsäure und der Rechts-Tartrate denselben nach rechts ablenken.

Beim Erhitzen und gegen Agentien verhalten sich Rechts- und Links-Weinsäure vollkommen gleich, ebenso liefern beide Säuren vollkommen entsprechende Salze mit gleichem Wassergehalte und von gleicher Löslichkeit. Nur in Verbindung mit optisch activen Basen treten zwischen Rechts- und Links-Weinsäure gewisse Verschiedenheiten auf. So macht sich z. B. in den beiderseitigen Salzen des Chinins, Cinchonins, Strychnins und Brucins sowohl eine Verschiedenheit in der Krystallform, als auch in dem Krystallwassergehalte und in der Löslichkeit bemerkbar.

3. Inactive Weinsäure.

(Mesoweinsäure.)

Die optisch inactive Weinsäure entsteht, wie bereits S. 400 erwähnt, bei längerem Erhitzen von Rechts-Weinsäure mit $1/_{10}$ ihres Gewichtes Wasser auf 165° C. Sie wird ferner, neben Traubensäure, gebildet bei der Oxydation von Sorbin, sowie bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dibrombernsteinsäure (vergl. S. 395). Auch durch Kochen von Glyoxal (s. S. 227) mit Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure wird eine optisch inactive Weinsäure gebildet:

$C^2H^2O^2$	+	$2CNH$	+	$2HCl$	+	$4H^2O$	=	$C^4H^6O^6$	+	$2NH^4Cl$
Glyoxal		Cyanwasserstoff		Chlorwasserstoff		Wasser		Weinsäure		Chlorammonium

Die inactive Weinsäure krystallisirt wasserfrei, und zwar in der gleichen Form, wie die Rechts- und Links-Weinsäure, jedoch ohne hemiëdrische Flächen. Ihre Lösung, sowie die ihrer Salze ist ohne Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl. Von der ebenfalls optisch inactiven Traubensäure unterscheidet sie sich dadurch, dass sie nicht wie diese in active Weinsäuren gespalten werden kann.

Das Calcium- und das saure Kaliumsalz der inactiven Weinsäure besitzen eine etwas grössere Löslichkeit, als die entsprechenden Verbindungen der übrigen Weinsäuremodificationen. Wird die inactive Weinsäure mit wenig Wasser auf 175° C. erhitzt, so geht sie zum Theil in Traubensäure über.

4. Traubensäure:

$$C^8H^{12}O^{12} + 2H^2O \text{ oder } [r—C^4H^6O^6 + l—C^4H^6O^6 + 2H^2O].$$

Syn.: *Acidum uvicum*, *acidum paratartaricum*, Paraweinsäure, Vogesensäure.

Die Traubensäure wurde im Jahre 1822 von Kestner in Thann (an den Vogesen) bei der fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure entdeckt. Obschon

aller rohe Weinstein kleine Mengen von traubensaurem Salze enthält, so werden doch die Hauptmengen der zuweilen bei der Weinsäurefabrikation auftretenden Traubensäure erst durch Umwandlung von Weinsäure (beim Eindampfen ihrer Lösungen) gebildet. Die der fabrikmässig dargestellten Weinsäure bisweilen beigemengte Traubensäure lässt sich leicht von ersterer mechanisch trennen, da die Krystalle der Traubensäure bei gelinder Wärme verwittern und in Folge dessen undurchsichtig werden, während die Weinsäurekrystalle dabei ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit bewahren.

Die Traubensäure wird ferner gebildet bei der Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure (vergl. auch S. 397), sowie beim Erhitzen von Rechts-Weinsäure mit wenig Wasser auf 175° C.

Die Traubensäure krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen vom specif. Gewichte 1,69, die in trockner Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verwittern und bei 100° das Krystallwasser vollständig verlieren. Bei 20° C. löst sich die krystallisirte Säure in 4,84 Thln. Wasser zu einer sauer reagirenden und schmeckenden, o p t i s c h i n a c t i v e n Flüssigkeit.

Die Traubensäure ist zu betrachten als eine Verbindung gleicher Molecüle Rechts- und Links-Weinsäure, entsprechend der Formel ($r—C^4H^6O^6 + l—C^4H^6O^6 + 2H^2O$). Vermischt man nämlich concentrirte Lösungen beider Säuren, so tritt merkliche Erwärmung ein und findet sogleich eine Abscheidung reichlicher Mengen von Traubensäure statt. Ebenso entstehen traubensaure Salze, wenn man die Lösungen äquivalenter Mengen der Salze von Rechts- und Links-Weinsäure mit einander mischt. Um umgekehrt die Traubensäure in ihre beiden Componenten wieder zu zerlegen, sättigt man saures traubensaures Natrium mit Ammoniak und lässt die Lösung des gebildeten Doppelsalzes langsam verdunsten. Hierbei scheiden sich allmälig grosse rhombische Krystalle des Doppelsalzes: $C^4H^4Na(NH^4)O^6 + 4H^2O$, aus, von denen die eine Hälfte r e c h t s - h e m i ë d r i s c h e Flächen zeigt und identisch ist mit r e c h t s - w e i n s a u r e m N a t r i u m - A m m o n i u m, während die andere Hälfte der Krystalle, welche l i n k s h e m i ë d r i s c h e Flächen besitzt (die Flächen $+\frac{P}{2}$ und $-\frac{P}{2}$ in Fig. 32 und 33) genau das Spiegelbild der ersteren darstellt. Die Lösung des ersteren Salzes dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts und liefert bei der Zer-

Fig. 32.

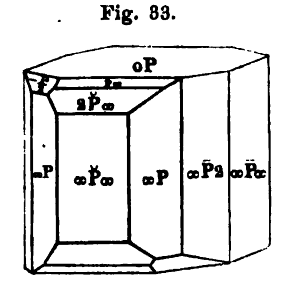


Fig. 33.

legung des durch Chlorcalcium gefällten Calciumsalzes R e c h t s - W e i n s ä u r e, während die des letzteren die Polarisationsebene gleich weit nach links ablenkt und bei entsprechender Behandlung L i n k s - W e i n s ä u r e liefert.

Auch durch Gährung kann die Traubensäure zerlegt werden. Versetzt man nämlich die Lösung derselben mit etwas phosphorsaurem Alkali und einigen Sporen des Schimmelpilzes (*Penicillum glaucum*), so tritt eine Gährung ein, die zunächst die Traubensäure in Rechts- und Links-Weinsäure spaltet und

alsdann die Rechts-Weinsäure zersetzt, während die Links-Weinsäure dadurch nicht verändert wird.

Bei höherer Temperatur und gegen Agentien verhält sich die Traubensäure der Weinsäure sehr ähnlich. Chlorcalcium- und Gypslösung erzeugen jedoch in wässeriger Traubensäurelösung einen Niederschlag von traubensaurem Calcium, welches in Essigsäure und in Salmiaklösung unlöslich ist, während freie Weinsäure jene Lösungen nicht fällt, und ferner das aus Tartraten abgeschiedene weinsaure Calcium in Essigsäure und in Salmiak löslich ist (s. S. 400).

Die traubensauren Salze — **Racemate** — sind im Allgemeinen den entsprechenden weinsauren Salzen sehr ähnlich. Dieselben zeigen jedoch nie hemiëdrische Flächen und ist ihre Lösung optisch inactiv.

Die mit der Weinsäure homologen Säuren, welche durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die Dibromsubstitutionsproducte der entsprechenden Säuren der Oxalsäurereihe dargestellt werden (vergl. S. 395), sind bis jetzt nur wenig bekannt.

η. Zweibasische und fünfatomige Säuren: $C^nH^{2n-2}O^7$.

Von dieser Gruppe der Alkoholsäuren ist bis jetzt nur eine Säure bekannt, die **Aposorbinsäure**: $C^5H^8O^7$ oder $C^3H^3(OH)^3\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$. Dieselbe entsteht neben Traubensäure und inactiver Weinsäure bei der Oxydation des Sorbins mittelst Salpetersäure.

Farblose, in Wasser leicht lösliche Blättchen, die gegen 110° C. unter Zersetzung schmelzen.

ϑ. Zweibasische und sechsatomige Säuren:

$$C^nH^{2n-2}O^8 \text{ oder } C^nH^{2n-4}\begin{cases}(OH)^4\\(CO.OH)^2\end{cases}.$$

Die beiden Säuren, welche dieser Gruppe von Alkoholsäuren angehören, entsprechen der Formel $C^6H^{10}O^8$ oder $C^4H^4(OH)^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

Zuckersäure: $C^4H^4(OH)^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, entsteht bei der Oxydation von Rohrzucker, Mannit, Traubenzucker, Stärke und anderen Kohlehydraten mittelst Salpetersäure. Sie bildet eine gummiartige, nicht krystallisirbare, zerfliessliche Masse, welche auch in Alkohol leicht löslich ist. Wenig über 100° C. beginnt die Zuckersäure bereits sich unter Bräunung zu zersetzen. Alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden durch dieselbe reducirt. Bei weiterer Oxydation geht die Zuckersäure zunächst in Rechts-Weinsäure und schliesslich in Oxalsäure über.

Schleimsäure: $C^4H^4(OH)^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$. Diese der Zuckersäure isomere Säure entsteht bei der Oxydation von Milchzucker, Lactose, Dulcit und von fast allen Gummiarten und Pflanzenschleimen mittelst Salpetersäure. Sie bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser und in Alkohol fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich ist. Die Schleimsäure schmilzt

unter Zersetzung bei 210° C. und geht bei stärkerem Erhitzen in Pyroschleimsäure: $C^5H^4O^3$, und in Isopyroschleimsäure: $C^5H^4O^3$, über:

$$C^6H^{10}O^8 = C^5H^4O^3 + CO^2 + 3H^2O.$$

Die Pyro- oder Brenzschleimsäure krystallisirt in farblosen Blättchen oder Nadeln, welche bei 134° C. schmelzen und bereits unterhalb dieser Temperatur sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Die damit isomere Isopyroschleimsäure schmilzt schon bei 82° C. und sublimirt bereits unterhalb 100° C.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser geht die Schleimsäure in die isomere, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliche Paraschleimsäure über. Durch Kochen mit Salpetersäure entsteht daraus zunächst Traubensäure und aus dieser schliesslich Oxalsäure.

ι. Dreibasische und vieratomige Säuren:

$$C^nH^{2n-4}O^7 \text{ oder } C^nH^{2n-2}\begin{cases}OH \\ (CO.OH)^3\end{cases}.$$

(Citronensäurereihe.)

Von dreibasischen und vieratomigen Säuren der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-4}O^7$ ist bis jetzt nur eine, die Citronensäure: $C^6H^8O^7$ oder $C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OH \\ CO.OH \\ CO.OH\end{cases}$, bekannt, welche aufzufassen ist als die Oxysäure der dreibasischen Tricarballylsäure (s. S. 367):

CH^2—CO.OH	CH^2—CO.OH
|	|
CH —CO.OH	C(OH)—CO.OH
|	|
CH^2—CO.OH	CH^2—CO.OH
Tricarballylsäure	Oxytricarballylsäure oder
$C^3H^5(CO.OH)^3$	Citronensäure $C^3H^4(OH)(CO.OH)^3$

Citronensäure:

$$C^6H^8O^7 + H^2O \text{ oder } C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OH \\ CO.OH \\ CO.OH\end{cases} + H^2O.$$

(C: 34,29; H: 3,81; O: 53,33; H^2O: 8,57.)

Syn.: *Acidum citricum*, Oxytricarballylsäure.

Geschichtliches. Die Citronensäure ist im Jahre 1784 durch Scheele im krystallisirten Zustande dargestellt worden, nachdem Retzius bereits im Jahre 1776 ihre Verschiedenheit von der Weinsäure dargethan hatte.

Vorkommen. Die Citronensäure findet sich sowohl im freien Zustande, als auch gebunden an Kalium und Calcium, häufig begleitet von Weinsäure und von Aepfelsäure, sehr verbreitet in der Natur vor.

Frei und mit wenig oder gar keiner Aepfelsäure vermischt, kommt die Citronensäure vor in den Früchten von *Vaccinium Vitis Idaea* (Preisselbeere), *Vaccinium oxycoccos*, *Ribes rubrum*, *Prunus padus* und besonders rein und reichlich in den nicht ganz reifen Früchten der echten Citrone (*Citrus medica*), der Limone (*Citrus limonum*) und der Bergamotte (*Citrus bergamia*). Die Citronensäure findet sich jedoch nicht allein in zahlreichen Beerenfrüchten, sondern auch in Wurzeln, Blättern und Rinden verschiedener Pflanzen. So kommt sie z. B. vor, gebunden an Kalium und Calcium, in den Blättern von *Cerasus acida*, *Aconitum lycoctonum*, *Nicotiana tabacum*, *Lactuca sativa* und *virosa* etc., in den Knollen von *Helianthus tuberosus* und *Dahlia pinnata*, in den Zwiebeln von *Allium cepa*, in den Runkelrüben, in der Krappwurzel, in der Rinde von *Aesculus hippocastanum* etc.

Bildung. Die künstliche Darstellung der Citronensäure ist in der jüngsten Zeit in folgender Weise zur Ausführung gebracht worden: Symmetrisches Dichloraceton wurde durch Erwärmen mit concentrirter wässeriger Blausäure in Dichloracetoncyanhydrin übergeführt, dieses durch Kochen mit Salzsäure in Dichloroxyisobuttersäure verwandelt, aus letzterer durch Einwirkung von Cyankalium Dicyanoxyisobuttersäure und aus dieser durch Kochen mit Salzsäure schliesslich Citronensäure gebildet:

a.
$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix}\!\!>CO + HCN = \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$
Dichloraceton — Cyanwasserstoff — Dichloracetoncyanhydrin

b.
$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} + HCl + 2H^2O = \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix} + NH^4Cl$$
Dichloracetoncyanhydrin — Dichloroxyisobuttersäure

c.
$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix} + 2KCN = \begin{matrix} CH^2(CN) \\ CH^2(CN) \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix} + 2KCl$$
Dichloroxyisobuttersäure — Dicyanoxyisobuttersäure

d.
$$\begin{matrix} CH^2(CN) \\ CH^2(CN) \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix} + 2HCl + 4H^2O = \begin{matrix} CH^2-CO.OH \\ \quad >C<\!\!\begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix} \\ CH^2-CO.OH \end{matrix} + 2NH^4Cl$$
Dicyanoxyisobuttersäure — Citronensäure

Auch durch Behandlung des Triäthyläthers der Aepfelsäure:

$$C^2H^3(OC^2H^5)\begin{cases} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{cases},$$

mit Natrium und Umsetzung des gebildeten natriumhaltigen Productes mit Monobromessigäther scheint Citronensäure, bezüglich deren Aethyläther, gebildet zu werden:

$$C^2H^3(OC^2H^5)\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases} + Na = C^2H^2Na(OC^2H^5)\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases} + H$$

Aepfelsäuretriäthyläther — Natrium-Aepfelsäuretriäthyläther

$$C^2H^2Na(OC^2H^5)\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases} + \begin{matrix}CH^2Br\\|\\CO.OC^2H^5\end{matrix}$$

Natrium-Aepfelsäuretriäthyläther — Bromessigsäureäthyläther

$$= C^3H^4(OC^2H^5)\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases} + NaBr$$

Citronensäuretetraäthyläther

Darstellung. Zur Gewinnung von Citronensäure dient ausschliesslich der Saft der noch nicht völlig reifen Citronen, welcher etwa 6 bis 7 Proc. freier Citronensäure neben kleinen Mengen citronensaurer Salze enthält. Der Citronensaft wird am Productionsorte (Italien, Sicilien, Spanien, Sandwich- und Gesellschaftsinseln) nur zum kleinsten Theile direct auf Citronensäure verarbeitet, sondern wird meist im eingedampften Zustande oder in Gestalt von trocknem citronensauren Calcium in den Handel gebracht, um alsdann in Deutschland, England, Frankreich, San Francisco etc. weiter verarbeitet zu werden.

Behufs Gewinnung von citronensaurem Calcium wird der mit Eiweiss geklärte Citronensaft in der Kochhitze soweit mit Kreide und schliesslich mit Kalkmilch neutralisirt, dass die Flüssigkeit nur noch sehr schwach saure Reaction zeigt. Der auf diese Weise erzeugte dichte krystallinische Niederschlag: $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O$, welcher in kaltem Wasser leichter löslich ist, als in kochendem, wird alsdann von der siedenden Flüssigkeit getrennt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, mit Centrifugen ausgeschleudert und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure in sehr geringem Ueberschusse in der Wärme zersetzt:

$$[(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O] + 3H^2SO^4$$

Citronensaures Calcium — Schwefelsäure

$$= 2[C^6H^8O^7 + H^2O] + 3CaSO^4 + 2H^2O$$

Citronensäure — Schwefels. Calcium — Wasser

Die von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Calcium getrennte und geklärte Citronensäurelösung wird anfänglich auf freiem Feuer, schliesslich im Vacuum zur Krystallisation eingedampft und die abgeschiedenen Krystalle alsdann durch Umkrystallisation gereinigt.

Eigenschaften. Die Citronensäure krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser: $C^6H^8O^7 + H^2O$, in grossen, farblosen, durchsichtigen rhombischen Prismen vom specif. Gewichte 1,617. In trockner Luft erleiden die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, bei 30 bis 40° C. tritt jedoch oberflächliche Verwitterung ein. Die zunächst bei 30 bis 40° getrocknete Säure verliert ihr Krystallwasser vollständig bei 100° C. In sehr feuchter Atmosphäre zerfliesst sie oberflächlich.

Die krystallisirte Citronensäure schmilzt bei 100° C. in ihrem Krystallwasser, die von Krystallwasser befreite Säure dagegen erst bei 153 bis 154°.

Die Citronensäure löst sich in $^3/_4$ Thln. kalten und in $^1/_2$ Thl. kochenden Wassers zu einer optisch inactiven, stark sauer reagirenden, angenehm sauer schmeckenden Flüssigkeit. Aus der bei 100° gesättigten Lösung scheiden sich beim raschen Abkühlen wasserfreie Krystalle: $C^6H^8O^7$, aus.

Das specif. Gewicht wässeriger Citronensäurelösung beträgt nach Gerlach bei 15° C.:

Proc. ($C^6H^8O^7 + H^2O$):	5	10	15	20	25	30
Specif. Gewicht:	1,0186	1,0392	1,0588	1,0805	1,1014	1,1244
	35	40	45	50		
	1,1467	1,1709	1,1947	1,2204		

An Alkohol von 90 Proc. erfordert die Citronensäure zur Lösung eine gleiche Gewichtsmenge, an officinellem Aether ist hierzu etwa die 50fache Menge erforderlich.

Wird die Citronensäure auf 175° C. erhitzt, so geht sie unter Abgabe von Wasser in die dreibasische Aconitsäure: $C^6H^6O^6$, über:

$$C^6H^8O^7 = H^2O + C^6H^6O^6.$$

Letztere Säure wird aus der Citronensäure auch gebildet durch längeres Erhitzen mit concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf 140° C.

Die Aconitsäure: $C^6H^6O^6$ oder $C^3H^3(CO.OH)^3$, findet sich als Calciumsalz in dem Kraute der Aconitumarten, sowie in *Adonis vernalis*, in *Delphinium consolida*, *Equisetum fluviatile*, im Rüben- und Zuckerrohrsafte, im Colonialzucker etc. Die durch Erhitzen der Citronensäure dargestellte Aconitsäure (am geeignetsten durch Erhitzen in einer Retorte, bis zum Auftreten öliger Streifen im Halse und Ausziehen des erkalteten Rückstandes mit Aether) ist mit der natürlich vorkommenden identisch. Sie krystallisirt in weissen Blättchen oder Körnern, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen und bei 140° C. schmelzen. Die Aconitsäure ist dreibasisch. Nascirender Wasserstoff führt dieselbe in Tricarballylsäure: $C^3H^5(CO.OH)^3$ (s. S. 367), über.

Wird die Citronensäure höher als 175° C. erhitzt, so geht die zunächst durch Wasserabspaltung gebildete Aconitsäure (s. oben), unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, in Itaconsäure und die ihr isomere Citraconsäure — Brenzcitronensäuren —, bezüglich deren Anhydride, über:

$C^6H^6O^6$	=	CO^2	+	$C^5H^6O^4$
Aconitsäure		Kohlensäureanhydrid		Itaconsäure-Citraconsäure;
$C^5H^6O^4$	=	H^2O	+	$C^5H^4O^3$
Itaconsäure, Citraconsäure		Wasser		Itaconsäure-, Citraconsäureanhydrid

Die Itaconsäure: $C^5H^6O^4$ oder $C^3H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, krystallisirt in rhombischen Octaëdern, die bei 161° C. schmelzen und bei 10° C. sich in 17 Thln. Wasser lösen. Die Citraconsäure: $C^5H^6O^4$ oder $C^3H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, bildet glänzende, bei 80° C. schmelzende, vierseitige Blätter, die sich in weniger als dem gleichen Gewichte Wasser lösen.

Isomer mit diesen beiden Brenzcitronensäuren ist die Mesaconsäure: $C^5H^6O^4$ oder $C^3H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, welche durch längeres Kochen von Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure oder mit concentrirter Jod- oder Chlorwasserstoffsäure gebildet wird.

Letztere krystallisirt in glänzenden, bei 202° C. schmelzenden Nadeln, die sich in 38 Thln. Wasser von 18° lösen.

Bei der Destillation liefern diese drei isomeren Säuren sämmtlich das bei 212° C. siedende, ölige Citraconsäureanhydrid: $C^3H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O$. Durch nascirenden Wasserstoff gehen sie sämmtlich in gewöhnliche Brenzweinsäure: $C^3H^6\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (s. S. 365), über.

Diese drei isomeren Säuren: $C^3H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, sind einestheils homolog mit der Fumarsäure und der Maleinsäure: $C^2H^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (s. S. 391), anderentheils mit der Hydromuconsäure: $C^4H^6\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, und der Xeronsäure: $C^6H^{10}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

Das Anhydrid letzterer Säure entsteht in geringer Menge bei der Destillation der Citronensäure, in Folge weiterer Zersetzung des zunächst gebildeten Citraconsäureanhydrids.

Bei raschem Erhitzen an der Luft verkohlt die Citronensäure, unter Entwickelung eines eigenthümlichen brenzlichen Geruches, welcher jedoch abweicht von dem der verkohlenden Weinsäure. Mit Bimsstein gemengt und erhitzt, zersetzt sie sich schon bei 155° C. In kalter concentrirter Schwefelsäure (1 : 10) löst sich die Citronensäure und ihre Salze ohne jede Bräunung auf; beim Erwärmen der Lösung findet lebhafte Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid statt. Bräunung und Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid treten hierbei jedoch erst dann auf, wenn die Temperatur über 90° C. zeigt — Unterschied von der Weinsäure —.

Concentrirte Salpetersäure führt in der Wärme die Citronensäure in Oxalsäure und Essigsäure über.

Von Oxydationsmitteln wird die Citronensäure sehr leicht angegriffen, unter Bildung von Wasser, Kohlensäureanhydrid, Aceton, Essigsäure und Ameisensäure. Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein, Bleisuperoxyd sogar mit solcher Heftigkeit, dass die damit zusammen-

geriebene, vorher geschmolzene Säure schon bei 23° C. in lebhaftes Glühen geräth.

Chlor und Brom spalten die Citronensäure in Verbindungen von niedrigerem Kohlenstoffgehalte, welche alsdann eine Substitution durch Halogenatome erleiden.

Schmelzendes Aetzkali erzeugt Oxalsäure und Essigsäure:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C^6H^8O^7} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Oxalsäure}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Essigsäure}}{2\,C^2H^4O^2}$$

Die wässerige Citronensäurelösung neigt sehr zur Schimmelbildung, unter deren Einfluss die Säure alsbald eine vollständige Zersetzung erleidet.

Erkennung. Besonders charakteristisch für die Citronensäure und ihre Salze ist das Verhalten gegen Kalkwasser und Chlorcalciumlösung. Fügt man zu einer wässerigen Citronensäurelösung soviel Kalkwasser, dass die Mischung stark alkalisch reagirt, so tritt in der Kälte keine Trübung ein. Wird jedoch die alkalische Mischung gekocht, so trübt sie sich in Folge einer Abscheidung von citronensaurem Calcium: $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4\,H^2O$, welches sich beim Erkalten vollständig oder doch nahezu vollständig wieder auflöst. Dieses Verhalten findet in dem Umstande eine Erklärung, dass das citronensaure Calcium in kochendem Wasser schwerer löslich ist, als in kaltem.

Verdünnte wässerige Lösungen von citronensauren Salzen verhalten sich gegen Kalkwasser ebenso wie die der freien Säure.

Chlorcalciumlösung erzeugt in wässeriger Citronensäurelösung keinen Niederschlag. Wird die freie Säure mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht nur dann eine Abscheidung von citronensaurem Calcium, wenn die Lösung eine genügende Concentration besitzt. Ist die Lösung dagegen verdünnt, so entsteht in der Kälte durch Chlorcalcium keine Trübung, sondern erst beim Kochen. Das auf die eine oder die andere Weise ausgeschiedene citronensaure Calcium ist unlöslich in Chlorammonium- und in Aetzkalilösung.

Die Auflösungen neutraler citronensaurer Salze verhalten sich gegen Chlorcalcium in gleicher Weise, wie die der freien Citronensäure.

Essigsaures Blei fällt aus der Lösung der Citronensäure und der ihrer Salze weisses citronensaures Blei: $(C^6H^5O^7)^2Pb^3 + H^2O$, welches in Salpetersäure, in Ammoniak und in citronensauren Alkalien löslich ist. Salpetersaure Silberlösung wird durch Citronensäure nicht getrübt, erst nach der Neutralisation mit Ammoniak scheidet sich weisses, in Salpetersäure und in überschüssigem Ammoniak lösliches citronensaures Silber: $C^6H^5Ag^3O^7$, ab.

Eisenoxydsalze und Aluminiumsalze werden bei Gegenwart von Citronensäure oder deren Salzen durch ätzende Alkalien nicht gefällt.

Ueber das charakteristische Verhalten der Citronensäure und ihrer Salze gegen concentrirte Schwefelsäure s. oben.

Erwärmt man in einem zugeschmolzenen Rohre Citronensäure bei 120° C. mit einem Ueberschusse von 10procentiger Ammoniaklösung, am besten 1 Thl. Citronensäure mit 6 Thln. Ammoniak, so nimmt der Inhalt der Röhre nach 6 Stunden eine gelbliche Färbung an, während kleine Krystalle in demselben herumschwimmen. Giesst man nach dem Abkühlen den Röhreninhalt in eine Abdampfschale, so färbt sich derselbe, besonders im Lichte, nach einigen Stunden blau, die Krystalle verschwinden und die Intensität der Farbe nimmt fortwährend zu. Nach tagelangem Stehen geht die blaue Färbung in eine grüne, später in eine schmutzig grüne über, bis sie schliesslich ganz verschwindet. Bei Lichtabschluss tritt die Blaufärbung nur sehr langsam ein.

Um Citronensäure in Pflanzensäften etc. nachzuweisen, verfährt man in folgender Weise. Man vermischt den Saft mit gleich viel Alkohol, lässt absetzen, filtrirt, fällt mit Bleiacetat im Ueberschusse, sammelt den entstandenen Niederschlag, wäscht ihn aus und digerirt ihn mit Ammoniak. Die hierbei erzielte Lösung werde alsdann bis zur Entfernung des Ammoniaks eingedampft, hierauf mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelblei abfiltrirt, der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt, schliesslich essigsaure Baryumlösung im Ueberschusse zugesetzt und der ausgeschiedene Niederschlag nebst Flüssigkeit gekocht. Das auf diese Weise gebildete citronensaure Baryum ist sodann zu sammeln, auszuwaschen, mittelst verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen, die vom ausgeschiedenen Baryumsulfat getrennte Flüssigkeit einzudampfen und endlich mit überschüssigem Ammoniak, wie oben erörtert, zu erhitzen (Sabanin und Laskowsky).

Anwendung. Die Citronensäure findet wegen ihres angenehm sauren und erfrischenden Geschmackes vielfache Verwendung als Zusatz zu Limonaden und anderen Getränken, sowie an Stelle von Citronensaft zu Speisen etc. Die bei weitem grössten Mengen dienen jedoch in der Baumwollendruckerei als Aetzbeize und zur Erhöhung der Lebhaftigkeit der Farben.

Prüfung. Die Citronensäure gelange nur in wasserhellen, trocknen, ungefärbten Krystallen oder einem daraus bereiteten Pulver zur arzneilichen Anwendung. Sie sei frei von Blei, Kupfer, Eisen, Kalk, anorganischen Salzen, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure und Traubensäure. (Ueber die Prüfung hierauf s. unter Weinsäure.)

Weinsäure. Eine Verfälschung der Citronensäure durch Weinsäure würde sich einestheils anzeigen durch die Abscheidung von Calciumtartrat bei der Uebersättigung ihrer wässerigen Lösung mit Kalkwasser, anderentheils durch eine Braunfärbung beim Auflösen der gepulverten Säure (1 Thl.) in concentrirter Schwefelsäure (10 Thle.) bei 80 bis 90° C. Versetzt man ferner eine concentrirte wässerige Lösung der zu prüfenden Citronensäure mit einem gleichen Volum essigsaurer Kaliumlösung (1 : 2) und alsdann mit dem zwei- bis dreifachen Volum Alkohol, so werde die Flüssigkeit auch nach längerer Zeit nicht durch ausgeschiedenen Weinstein getrübt.

Citronensaure Salze, Citrate.

In ihrer Eigenschaft als dreibasische Säure besitzt die Citronensäure die Fähigkeit, drei Reihen von Salzen — Citraten — zu bilden, je nachdem ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff der vorhandenen drei Carboxylgruppen durch Metall ersetzt werden, z. B.:

$$C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\\CO.OH\end{cases}\quad C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\\CO.OH\end{cases}\quad C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\\CO.OK\end{cases}$$

Einbasisch- zweibasisch- dreibasisch-

citronensaures Kalium.

Wird die Citronensäure mit Basen neutralisirt, so findet nur Ersatz der drei Carboxylwasserstoffatome durch Metall statt, wogegen das Wasserstoffatom der Alkoholhydroxylgruppe: OH, dabei nicht durch Metall ersetzt wird. Der gleiche Austausch findet auch gewöhnlich statt, wenn neutrale Alkalicitrate mit Metallsalzen in Wechselwirkung treten. Nur unter besonderen Bedingungen entstehen im letzteren Falle sogenannte vierbasische Citrate, indem einige Metalle, wie z. B. Blei und Kupfer, dann nicht nur die drei Carboxylwasserstoffatome, sondern gleichzeitig auch noch das eine Wasserstoffatom der Alkoholhydroxylgruppe ersetzen, z. B.:

$$C^3H^4\begin{cases}CO.O\diagdown\\ \qquad\qquad >Pb\\CO.O\diagup\\CO.O\diagdown\\ \qquad\qquad >Pb\\O\text{———}\diagup\end{cases}\qquad C^3H^4\begin{cases}CO.O\diagdown\\ \qquad\qquad >Cu\\CO.O\diagup\\CO.O\diagdown\\ \qquad\qquad >Cu\\O\text{———}\diagup\end{cases}$$

Vierbasisch citronensaures Blei — Vierbasisch citronensaures Kupfer

Mit den Alkalien bildet die Citronensäure nur sehr leicht lösliche Salze, die auch auf Zusatz eines Säureüberschusses nicht schwer löslich gemacht werden — Unterschied von der Weinsäure —. Die Citrate der alkalischen Erdmetalle, sowie die meisten der übrigen Metalle sind in Wasser schwer oder unlöslich. Die Citrate einiger schwacher Salzbasen, wie die des Eisenoxyds, Kobalts, Nickels, sowie die des Magnesiums, sind in Wasser löslich. Die in Wasser schwer oder unlöslichen Citrate werden von Salzsäure, Salpetersäure und von den Lösungen der Alkalicitrate aufgelöst.

Durch Erhitzen auf etwa 200° C. gehen die Citrate, unter Abgabe von Wasser, in Salze der Aconitsäure über. Bei einzelnen Citraten findet diese Umwandlung zum Theil schon bei 150° C. statt.

Citronensaures Wismuth: $C^6H^5BiO^7$ (*Bismuthum citricum*), wird nach R. Rother in folgender Weise dargestellt: 10 Thle. basisch salpetersauren Wismuths werden mit 7 Thln. krystallisirter Citronensäure und 30 bis 40 Thln. Wasser einige Minuten lang erhitzt, bis ein herausgenommener Tropfen

der Mischung mit Ammoniakwasser eine klare Lösung liefert, der gebildete krystallinische Niederschlag alsdann abfiltrirt, ausgewaschen und bei mässiger Temperatur getrocknet.

Das citronensaure Wismuth bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Ammoniak und Alkalicitraten ist. Löst man dasselbe unter gelindem Erwärmen in wässerigem Ammoniak auf, so resultirt beim Erkalten eine krystallinische Masse, welche aus citronensaurem Wismuth-Ammonium (nach Rother $C^6H^5(NH^4)^3O^7 + Bi(OH)^3$) besteht und nach dem Trocknen bei mässiger Wärme, noch in Wasser löslich ist.

Dreibasisch citronensaures Kalium: $C^6H^5K^3O^7 + H^2O$, wird in durchsichtigen, spiessigen, zerfliesslichen, in absolutem Alkohol unlöslichen Krystallen erhalten beim freiwilligen Verdunsten einer mit kohlensaurem Kalium neutralisirten Citronensäurelösung. Zweibasisch citronensaures Kalium: $C^6H^6K^2O^7$, bereitet durch Neutralisation von 1 Thle. Citronensäure mit Kaliumcarbonat und Zufügen von $1/_2$ Thl. Citronensäure zu der neutralen Lösung, kann nur als amorphe Masse erhalten werden. Einbasisch citronensaures Kalium: $C^6H^7KO^7 + 2H^2O$, krystallisirt in luftbeständigen, prismatischen Krystallen, wenn man die Lösung des dreibasischen Kaliumcitrats mit soviel Citronensäure versetzt, als sie bereits enthält, und dieselbe alsdann freiwillig verdunsten lässt.

Dreibasisch citronensaures Natrium: $C^6H^5Na^3O^7 + 5^1/_2H^2O$, bildet leicht verwitternde rhombische Prismen; das zweibasisch citronensaure Natrium: $C^6H^6Na^2O^7 + H^2O$, sternförmig gruppirte, prismatische Krystalle; das einbasisch citronensaure Natrium: $C^6H^7NaO^7 + H^2O$, Aggregate von durchsichtigen, spiessigen Krystallen. Die Darstellungsweise dieser drei Salze entspricht der der Kaliumcitrate.

Citronensaures Kalium-Natrium: $[C^6H^5K^3O^7 + C^6H^5Na^3O^7 + 6H^2O]$, wird erhalten, wenn man die concentrirte Lösung von je 1 Thle. Citronensäure mit Kalium- und mit Natriumcarbonat sättigt und beide Flüssigkeiten alsdann mit einander mischt. Aus der stark eingedampften Lösung scheidet sich hierauf das Salz nach einiger Zeit in wohlausgebildeten, luftbeständigen, prismatischen Krystallen ab.

Dreibasisch citronensaures Ammonium: $C^6H^5(NH^4)^3O^7$, ist im festen Zustande nicht bekannt. In Lösung wird es erhalten durch Neutralisation von Citronensäure mit Ammoniak. Zweibasisch citronensaures Ammonium: $C^6H^6(NH^4)^2O^7$, scheidet sich in rhombischen, zerfliesslichen Säulen aus, beim Verdampfen oder beim freiwilligen Verdunsten einer mit Ammoniak gesättigten Citronensäurelösung. Einbasisch citronensaures Ammonium: $C^6H^7(NH^4)O^7$, scheidet sich in kleinen Krystallen aus beim freiwilligen Verdunsten von Citronensäurelösung, welche zu $1/_3$ mit kohlensaurem Ammonium neutralisirt ist.

Die Auflösungen der Alkalicitrate und besonders die der Ammoniumcitrate besitzen in hohem Maasse die Fähigkeit, sowohl die in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Citrate, als auch gewisse Phosphate und Pyrophosphate in Lösung überzuführen. Diese Eigenschaft des Ammoniumcitrats findet mehrfach praktische Verwendung, so z. B. zur Herstellung leicht löslicher Doppelverbindungen des Ferricitrats und Ferripyrophosphats (s. dort), sowie zur quantitativen Bestimmung des in den Superphosphaten zuweilen vorhandenen zweibasisch phosphorsauren Calciums — der sogenannten zurückgegangenen, d. h. in Wasser wieder unlöslich gewordenen Phosphorsäure —. Zu letzterem Zwecke bedient

man sich einer Ammoniumcitratlösung vom specif. Gewichte 1,09, welche man durch Neutralisation einer concentrirten wässerigen Citronensäurelösung mit Ammoniak und entsprechende Verdünnung mit Wasser herstellt.

Zur Bestimmung jener zurückgegangenen Phosphorsäure ermittelt man zunächst in einer Probe des betreffenden Superphosphats die Gesammtmenge (S) der darin vorhandenen Phosphorsäure, d. h. die Summe der als ein-, zwei- und dreibasisch phosphorsaures Calcium darin sich findenden Phosphorsäure (vergl. I. anorg. Thl., S. 270), und bestimmt alsdann in einer anderen Probe des Superphosphats die in Wasser lösliche Phosphorsäure (l) (vergl. I. anorg. Thl., S. 269). Aus einer dritten Phosphatprobe entfernt man endlich durch Auswaschen mit Wasser (auf einem Filter) die in Wasser lösliche Phosphorsäure, digerirt hierauf den Rückstand einige Zeit mit obiger Lösung von citronensaurem Ammonium, um die hierin lösliche Phosphorsäure zu extrahiren, wäscht abermals den Rückstand mit Wasser aus und bestimmt schliesslich in letzterem die noch vorhandene unlösliche Phosphorsäure (u) (vergl. I. anorg. Thl., S. 270). Die zurückgegangene, nur in citronensaurer Ammoniumlösung lösliche Phosphorsäure ergiebt sich alsdann als $S - (l + u)$.

Citronensaures Kalium-Ammonium: $C^6H^5K^2(NH^4)O^7$, entsteht in zerfliesslichen Säulen beim freiwilligen Verdunsten einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von zweibasischem Kaliumcitrat. Die entsprechende Natriumverbindung ist nicht bekannt.

Citronensaures Lithium: $C^6H^5Li^3O^7 + 2H^2O$, wird erhalten durch Sättigung von Citronensäurelösung (1 : 10) mit Lithiumcarbonat und Verdunsten der so erzielten Lösung bei mässiger Wärme. Es bildet farblose, prismatische Krystalle, welche sich in 25 Thln. kalten Wassers lösen.

Ueber das citronensaure Calcium: $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O$, s. Erkennung der Citronensäure. Citronensaures Baryum: $(C^6H^5O^7)^2Ba^3 + 7H^2O$, und citronensaures Strontium: $(C^6H^5O^7)^2Sr^3 + 5H^2O$, entstehen als amorphe, beim Erwärmen krystallinisch werdende Niederschläge, wenn Citronensäure mit Baryt-, bezüglich Strontianwasser gesättigt wird, oder wenn neutrales Alkalicitrat mit den betreffenden essigsauren Salzen in Wechselwirkung tritt.

Citronensaures Blei: $(C^6H^5O^7)^2Pb^3 + H^2O$, wird als ein weisser Niederschlag erhalten beim Zusammenbringen von wässeriger oder alkoholischer Citronensäurelösung, oder der Lösung eines Citrates mit essigsaurem Blei.

Citronensaures Magnesium:

$$(C^6H^5O^7)^2Mg^3 + 14H^2O \text{ oder } \left[C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.O\\CO.O\\CO.O\end{cases}\right]^2 Mg^3 + 14H^2O.$$

(C: 20,51; H: 1,42; O: 31,91; Mg: 10,26; H^2O: 35,90.)

Syn.: *Magnesium citricum*, *Magnesia citrica*, Magnesiumcitrat.

Darstellung. In eine erwärmte Lösung von 10 Thln. Citronensäure in 40 Thln. Wasser trage man allmälig 2,8 Thle. gebrannter Magnesia oder 7 Thle. basisch kohlensauren Magnesiums ein, filtrire die erzielte Lösung, verdunste sie bei einer 50° C. nicht überschreitenden Temperatur bis auf etwa 25 Thle. und stelle sie alsdann an einen kühlen Ort bei Seite. Vor dem Eindampfen ist die

Lösung des Magnesiumcitrats mit Citronensäure schwach anzusäuern, falls dieselbe nicht bereits eine schwach saure Reaction besitzen sollte. Nach Verlauf von kürzerer oder längerer Zeit erstarrt die concentrirte Lösung des Magnesiumcitrats zu einem feinen Krystallbrei, in welchem einige grössere Krystallkrusten, besonders am Boden des betreffenden Gefässes, eingebettet sind. Das ausgeschiedene Citrat werde hierauf gesammelt, nach dem Abtropfen ausgepresst und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Da das getrocknete, krystallisirte Magnesiumcitrat sich selbst in heissem Wasser nur langsam wieder löst, so pflegt man dasselbe meist nur in Gestalt einer *ex tempore* zu bereitenden Auflösung zur Anwendung zu bringen. Die nach obigen Mengenverhältnissen dargestellte Lösung enthält circa 31 Proc. krystallisirtes Magnesiumcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Mg^3 + 14H^2O$, oder circa 20 Proc. wasserfreies Salz: $(C^6H^5O^7)^2Mg^3$.

Eigenschaften. Das nach obigen Angaben bereitete lufttrockne Magnesiumcitrat bildet ein lockeres, weisses, krystallinisches Pulver, oder feste, krystallinische Krusten. In beiden Formen löst sich das Salz nur langsam in kaltem, schneller in heissem Wasser auf, und zwar zu einer neutralen, vollkommen geschmacklosen Flüssigkeit. Ein Zusatz von etwas Citronensäure oder von Alkalicitrat erhöht die Löslichkeit des Präparates.

Mischt man die concentrirte Magnesiumcitratlösung mit Alkohol, so scheidet sich dasselbe zunächst als eine schmierige Masse ab, die jedoch nach einigen Tagen körnig-krystallinisch wird und dann leicht abgepresst und getrocknet werden kann.

Das auf letztere Weise gewonnene Präparat entspricht in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften dem obigen.

Im amorphen, wasserfreien Zustande löst sich das Magnesiumcitrat schon in der doppelten Menge Wassers zu einer neutralen Flüssigkeit; jedoch schon nach kurzer Zeit scheiden sich aus einer derartigen Lösung beträchtliche Mengen eines in Wasser schwer löslichen, wasserhaltigen, krystallinischen Salzes aus. Eine Lösung von grösserer Beständigkeit resultirt, wenn man das amorphe Magnesiumcitrat etwa in der 10fachen Menge Wassers auflöst.

Zur Darstellung des leichtlöslichen, amorphen Magnesiumcitrats zerreibe man 10 Thle. Citronensäure zu einem groben Pulver, füge 2,8 Thle. gebrannter Magnesia zu und erhitze das Gemisch in einem bedeckten Porcellangefässe auf 100 bis 105⁰, bis dasselbe eine gleichmässige, weiche, in Wasser lösliche Masse bildet. Hierauf lasse man die Masse auf einer Porcellan- oder Steinplatte erkalten, zerreibe sie nach dem vollständigen Erstarren und bewahre das so gewonnene Citrat in wohl verschlossenen Gefässen auf.

Prüfung. Das trockne Magnesiumcitrat, welches gewöhnlich in Gestalt des amorphen Präparates arzneiliche Anwendung findet, sei ein trocknes, weisses Pulver, welches sich leicht in Wasser löst zu einer neutralen, geschmacklosen Flüssigkeit. Mit der zehnfachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure auf 80 bis 90⁰ erwärmt, erleide es keine Braunfärbung: Weinsäure —.

Magnesium citricum effervescens.

Zur Darstellung dieses in Wasser unter Aufbrausen und Bildung von Natrium-Magnesiumcitrat leicht löslichen Präparates mische man 75 Thle. gepulverter Citronensäure mit 25 Thln. basisch kohlensauren Magnesiums, befeuchte das Gemenge mit wenig Wasser und trockne es bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur vollständig aus. Je 14 Thle. dieser trocknen Masse mische man alsdann mit 13 Thln. doppelt kohlensauren Natriums, 6 Thln. gepulverter Citronensäure und 3 Thln. gepulverten Zuckers, befeuchte die Masse mit so viel Weingeist, dass sie die Beschaffenheit eines feuchten Pulvers annimmt, reibe dieselbe hierauf durch ein Sieb aus Weissblech, trockne das auf diese Weise resultirende körnige Pulver an einem lauwarmen Orte und bewahre es in wohlverschlossenen Gefässen auf.

Magnesium boro-citricum.

Durch Zusammenbringen concentrirter Lösungen von Citronensäure (2 Mol.) und Borsäure (1 Mol.) scheint eine leicht zersetzbare Verbindung beider Säuren, die Borcitronensäure, zu entstehen. Das als *Magnesium boro-citricum* arzneilich angewendete Präparat ist wohl kaum als ein Salz obiger Säure zu betrachten. Zur Darstellung desselben löse man in der aus 10 Thln. Citronensäure bereiteten Magnesiumcitratlösung (vergl. oben) 3 Thle. krystallisirter Borsäure auf und verdunste die so erzielte Flüssigkeit bei mässiger Temperatur zur Trockne.

Citronensaures Zink: $(C^6H^5O^7)^2Zn^3 + 2H^2O$, und citronensaures Cadmium: $(C^6H^5O^7)^2Cd^3 + H^2O$, bilden weisse, mehr oder minder krystallinische Pulver. Sie entstehen beim Sättigen von Citronensäurelösung mit dem betreffenden Metall, Metalloxyd oder Carbonat, sowie durch Wechselwirkung von dreibasischem Natriumcitrat und Zink-, bezüglich Cadmiumsulfat.

Citronensaures Kobalt und citronensaures Nickel besitzen die gleiche Zusammensetzung und das gleiche Verhalten, wie das citronensaure Magnesium.

Citronensaures Eisenoxydul entsteht als ein weisser, sehr leicht veränderlicher Niederschlag, wenn man eine Lösung von metallischem Eisen in wässeriger Citronensäure mit Alkohol versetzt.

Citronensaures Eisenoxyd: $(C^6H^5O^7)^2Fe^2 + 6H^2O$.

($C^{12}H^{10}O^{11}$: 55,18; Fe^2O^3: 26,76; H^2O: 18,06.)

Syn.: *Ferrum citricum*, *ferrum citricum oxydatum*, Eisencitrat, Ferricitrat.

Darstellung. Das aus 100 Thln. schwefelsaurer Eisenoxydlösung vom specif. Gewichte 1,317 bis 1,319, nach den im I. anorg. Thle. S. 604 und 605 gemachten Angaben dargestellte und sorgfältig ausgewaschene Eisenhydroxyd werde im feuchten Zustande eingetragen in eine Lösung von 29 Thln. krystal-

lisirter Citronensäure in 100 Thle. Wasser und das Gemisch bei einer 50 bis 60° C. nicht übersteigenden Temperatur so lange digerirt, bis sich das Eisenhydroxyd nahezu vollständig gelöst hat:

$2(C^6H^8O^7 + H^2O)$	+	$Fe^2(OH)^6$	=	$[(C^6H^5O^7)^2Fe^2 + 6H^2O]$	+	$2H^2O$
Citronensäure		Eisen-hydroxyd		Citronensaures Eisenoxyd		Wasser
(420)		(214)		(598)		

Die auf diese Weise erzielte Lösung werde hierauf filtrirt, bei einer 50 bis 60° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, alsdann in dünner Schicht ausgebreitet oder auf Glasplatten gestrichen und bei der gleichen Temperatur ausgetrocknet.

Die Ausbeute an Ferricitrat beträgt nach obiger Bereitungsweise etwa 40 Thle.

Eigenschaften. Das citronensaure Eisenoxyd bildet braunrothe, durchscheinende, amorphe Schuppen, welche sich langsam in kaltem, schneller in heissem Wasser lösen zu einer gelbgefärbten, schwach sauer reagirenden, schwach eisenartig schmeckenden Flüssigkeit. Ein Zusatz von wenig Citronensäure oder von Ammoniak beschleunigt die Auflösung des Präparates. Das nach obiger Vorschrift bereitete Salz enthält 6 Mol. Krystallwasser, welche erst gegen 150° C. vollständig entweichen. Bei längerer Aufbewahrung erleidet die wässerige Lösung des Ferricitrats, besonders im Lichte und in der Wärme, allmälig eine Zersetzung, indem auf Kosten der Citronensäure eine Umwandlung des Ferricitrats in Ferrocitrat stattfindet. In Alkohol und in Aether ist das Salz unlöslich.

In der wässerigen Auflösung des Ferricitrats bewirkt Schwefelwasserstoff keine Abscheidung von Schwefeleisen — Unterschied vom *Tartarus ferratus* —, ebenso wenig verursacht Ammoniak eine Abscheidung von Eisenhydroxyd. Aetzkali und Aetznatron fällen aus Ferricitratlösung schon in der Kälte Eisenhydroxyd, kohlensaures Natrium dagegen erst beim Erhitzen. Ferrocyankalium bewirkt, auch ohne Salzsäurezusatz, eine Blaufärbung — Unterschied vom *Tartarus ferratus* —.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des citronensauren Eisenoxyds ergiebt sich zunächst durch die gleichmässige rothbraune Farbe und die vollständige Löslichkeit des Präparates in Wasser. Die wässerige Lösung werde durch Ammoniakflüssigkeit, sowie durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, und entwickle beim Erwärmen mit Natronlauge keinen Ammoniakgeruch.

Der Gehalt an Eisenoxyd — zu bestimmen durch anhaltendes Glühen im halb geöffneten Porcellantiegel — betrage in dem Ferricitrat 26 bis 27 Proc.

Citronensaures Eisenoxyd-Ammonium.

Syn.: *Ferrum citricum ammoniatum*, *ferrum citricum cum ammonio citrico*, Ferri-Ammoniumcitrat.

Das citronensaure Eisenoxyd löst sich in Ammoniakflüssigkeit, unter Entwickelung von Wärme, leicht zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche

jedoch bei dem Verdunsten den grössten Theil des Ammoniaks wieder verliert und schliesslich eine rothbraune, amorphe, ammoniakhaltige Masse zurücklässt. Dieses nach der *Pharm. anglica* etc. officinelle, kaum hygroskopische Präparat enthält circa 25 Proc. Fe^2O^3. Von geringerer Luftbeständigkeit als letzteres Präparat ist die unter vorstehendem Namen nach der *Pharm. germ.* arzneilich angewendete, in Wasser ebenfalls leicht lösliche Doppelverbindung von Ferricitrat mit Ammoniumcitrat.

Darstellung. Zur Bereitung des Ferri-Ammoniumcitrates löse man in der filtrirten, aus 29 Thln. Citronensäure, wie oben erörtert, dargestellten Ferricitratlösung 14,5 Thle. Citronensäure auf, mache hierauf die Flüssigkeit mit Ammoniaklösung schwach alkalisch, dampfe dieselbe bei einer 50 bis 60° C. nicht übersteigenden Temperatur zur Syrupdicke ein und trockne schliesslich die Masse, ausgebreitet in dünner Schicht oder auf Glasplatten gestrichen, bei der gleichen Temperatur aus. Während des Eindampfens füge man der Ferri-Ammoniumcitratlösung zeitweilig einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu. Die Ausbeute wird etwa 50 Thle. betragen.

Eigenschaften. Das Ferri-Ammoniumcitrat bildet eine gelbbraune, amorphe, hygroskopische Masse, welche meist dünne, durchscheinende Blättchen von unregelmässiger Gestalt darstellt. In Wasser löst sich das Präparat leicht auf zu einer gelbbraunen Flüssigkeit von salzigem, schwach eisenartigem Geschmacke. Den angewendeten Mengenverhältnissen nach entspricht das Präparat in seiner Zusammensetzung der Formel $[(C^6H^5O^7)^2Fe^2 + C^6H^6(NH^4)^2O^7]$; es ist jedoch unentschieden, ob dasselbe thatsächlich aus einer Doppelverbindung dieser Zusammensetzung oder einem anderen, vielleicht nur mit Ammoniumcitrat gemengten Ferri-Ammoniumdoppelsalze besteht. Obiger Formel würde ein Eisenoxydgehalt: Fe^2O^3, von 22,3 Proc. entsprechen; *in praxi* enthält das nach obiger Vorschrift bereitete Präparat circa 21 Proc. Fe^2O^3. Gegen Agentien verhält sich das Ferri-Ammoniumcitrat ähnlich wie das Ferricitrat und ist dasselbe auch entsprechend letzterer Verbindung zu prüfen.

Das Ferri-Ammoniumcitrat werde in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd mit citronensaurem Ammonium.

Syn.: *Ferrum pyrophosphoricum cum ammonio citrico.*

Wie bereits S. 433 erwähnt, besitzt die Auflösung des citronensauren Ammoniums die Fähigkeit, Phosphate und Pyrophosphate, welche an sich in Wasser schwer oder unlöslich sind, in eine in Wasser lösliche Form überzuführen. Dieses gilt auch für das pyrophosphorsaure Eisenoxyd. Das von der *Pharm. germ.* unter obigem Namen aufgenommene Präparat würde seiner Bereitungsweise nach einem Salze von der

Formel $[Fe^4(P^2O^7)^3 + 2\,C^6H^6(NH^4)^2O^7]$ entsprechen. Es ist jedoch sehr zweifelhaft, ob jenes Präparat thatsächlich eine solche Verbindung enthält, oder ob dasselbe nur als ein Gemenge zu betrachten ist.

Darstellung. Eine Lösung von 84 Thln. pyrophosphorsauren Natriums in 800 Thln. destillirten Wassers werde bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren allmälig in eine Mischung von 84 Thln. salzsäurefreier Eisenchloridlösung (vom specif. Gewichte 1,463 bis 1,465) mit 500 Thln. destillirten Wassers gegossen und das gebildete pyrophosphorsaure Eisenoxyd durch wiederholtes Anrühren mit destillirtem Wasser und Decantiren der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit so lange ausgewaschen, bis letztere nach dem Ansäuren mit Salpetersäure nur noch eine schwache Chlorreaction liefert. Der schliesslich auf einem Filter oder Colatorium gesammelte Niederschlag werde alsdann im noch feuchten Zustande in eine Flüssigkeit eingetragen, welche durch Auflösen von 26 Thln. Citronensäure in 50 Thln. destillirten Wassers und Sättigen mit Ammoniak bereitet ist; die Lösung darin werde durch Umschwenken oder mässiges Erwärmen herbeigeführt. Ist alles Ferripyrophosphat gelöst, so dampfe man die gelbe Flüssigkeit bei einer 50 bis 60° C. nicht übersteigenden Temperatur, unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Salmiakgeist, bis zur Syrupsconsistenz ein und trockne schliesslich die Masse, ausgebreitet in dünner Schicht oder auf Glasplatten gestrichen, bei der gleichen Temperatur aus.

Eigenschaften. Das in obiger Weise dargestellte Präparat bildet durchsichtige, grünlich-gelbe Schuppen, welche sich in der doppelten Menge Wassers zu einer grünlichen, neutral oder sehr schwach sauer reagirenden Flüssigkeit von mildsalzigem, etwas süsslichem Geschmacke lösen. Gegen Agentien zeigt das Präparat bezüglich des Eisengehaltes ein ähnliches Verhalten wie das pyrophosphorsaure Eisenoxyd-Natrium (s. I. anorg. Thl., S. 626). Mit Ammoniak versetzt, färbt sich die verdünnte Auflösung des Präparates braun, ohne dass jedoch eine Abscheidung von Eisenhydroxyd stattfindet. Letztere tritt, unter Entwickelung von Ammoniak, ein, wenn die Lösung mit Kali- oder Natronlauge erwärmt wird. Ferrocyankalium bewirkt in der wässerigen Auflösung erst dann eine Abscheidung von Berlinerblau, wenn dieselbe mit Salzsäure versetzt ist; ebenso ruft Rhodankalium auch nur in letzterem Falle die für die Eisenoxydsalze charakteristische Rothfärbung hervor. Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in der verdünnten wässerigen Auflösung des Präparates (1 : 200) zunächst keine Veränderung, nach einiger Zeit erfolgt jedoch Abscheidung von schwarzem Schwefeleisen.

Dem Lichte ausgesetzt, erleidet das Präparat unter Bildung von Eisenoxydulsalz eine Veränderung. In Folge dessen wird es missfarbig und zum Theil unlöslich in Wasser. Das Präparat werde daher vor Licht geschützt aufbewahrt.

Der Gehalt an Eisenoxyd ist in dem nach obiger Vorschrift bereiteten Präparate kein ganz constanter, da der Wassergehalt desselben, je nach der Art des Trocknens, schwankt. Im wasserfreien Zustande würde das Präparat etwa 26,7 Proc. Fe^2O^3 enthalten.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Ferrum pyrophosphoricum cum ammonio citrico* ergiebt sich zunächst durch die rein gelblich-grüne Farbe und

die vollständige Löslichkeit desselben in 2 bis 3 Thln. Wasser. Ammoniak verursache in der wässerigen Lösung des Präparates (1 : 10) keine Fällung: anorganische Eisensalze —, ebensowenig erleide dieselbe, nach Zusatz von Salzsäure, durch frisch bereitete Ferridcyankaliumlösung (1 : 100) eine Blaufärbung: Eisenoxydulsalz —. Salpetersaure Silberlösung bewirke in der mit Salpetersäure stark angesäuerten wässerigen Lösung (1 : 10) nur eine geringe Trübung: Chlornatrium —.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes scheide man aus der wässerigen Auflösung des Präparates das Eisen mittelst Schwefelammonium als Schwefeleisen ab, wasche letzteres mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser sorgfältig aus und führe es alsdann, wie S. 611 des I. anorg. Thls. erörtert ist, in Eisenoxyd über.

In gleicher Weise, wie obiges Präparat, findet auch ein *Ferrum pyrophosphoricum cum natro citrico* arzneiliche Anwendung. Die Darstellung letzteren Arzneimittels entspricht der des obigen Präparates, nur mit dem Unterschiede, dass unter Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse die zur Lösung des Ferripyrophosphats erforderliche Citratlösung nicht durch Neutralisation von Citronensäure mit Ammoniak, sondern mit Natronlauge oder Natriumcarbonat zu bereiten ist.

Als *Ferrum citricum effervescens* findet nachstehendes Präparat arzneiliche Anwendung: Je 30 Thle. *Ferrum pyrophosphoricum cum ammonio citrico* und Natriumbicarbonat werden mit wenig verdünntem Weingeist (von etwa 70 Proc.) zu einem feuchten Pulver zerrieben und letzteres alsdann an einem mässig warmen Orte ausgetrocknet. Die so erhaltene Masse werde hierauf zerrieben, mit 120 Thln. Natriumbicarbonat, 100 Thln. Weinsäure und 50 Thln. Zucker innig gemischt, das Gemenge durch Besprengen mit Alkohol in eine krümlige Masse verwandelt, diese durch ein Blechsieb gerieben und das auf diese Weise resultirende körnige Pulver bei mässiger Wärme getrocknet.

Citronensaures Aluminium entsteht beim Auflösen von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in wässeriger Citronensäurelösung. Bei Gegenwart von etwas überschüssiger Citronensäure trocknet die wässerige Lösung bei mässiger Wärme zu einer in Wasser löslichen, gummiartigen Masse ein.

Citronensaures Kupfer: $C^6H^4Cu^2O^7 + 2\frac{1}{2}H^2O$, wird als ein grüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag erzeugt, wenn man ein Gemisch der wässerigen Lösungen von Natriumcitrat (1 Mol.) und Kupfersulfat (2 Mol.) erwärmt.

Citronensaures Quecksilberoxydul und citronensaures Quecksilberoxyd werden als weisse Pulver erhalten beim Fällen der wässerigen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, bezüglich -Oxyd mit Natriumcitrat.

Citronensaures Silber: $C^6H^5Ag^3O^7$, entsteht als ein weisser, pulveriger, in heissem Wasser löslicher Niederschlag, beim Vermischen von Natriumcitratlösung mit Silbernitratlösung.

Uebersicht der wichtigsten Säuren der Sumpfgasreihe s. S. 442 u. 443.

i. Halogenverbindungen der Säureradicale.

Die Halogenverbindungen der Säureradicale [1]) entstehen aus den entsprechenden Säuren durch Ersatz der Säurehydroxyle durch Halogene, z. B.:

CH^3 | $CO.OH$	CH^3 | $CO.Cl$	$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^4\begin{cases}CO.Cl\\CO.Cl\end{cases}$
Essigsäure	Acetylchlorid;	Bernsteinsäure	Succinylchlorid.

Dieser Ersatz findet durch Chlor und durch Brom statt, wenn auf die möglichst entwässerten Säuren oder deren Salze die betreffenden Tri- oder Pentahalogenverbindungen des Phosphors zur Einwirkung gelangen, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OH\end{matrix} + PCl^5 = \begin{matrix}CH^3\\|\\CO.Cl\end{matrix} + POCl^3 + HCl$$

Essigsäure — Phosphorpentachlorid — Acetylchlorid — Phosphoroxychlorid — Chlorwasserstoff

$$3\begin{matrix}C^2H^5\\|\\CO.OH\end{matrix} + PBr^3 = 3\begin{matrix}C^2H^5\\|\\CO.Br\end{matrix} + H^3PO^3$$

Propionsäure — Phosphortribromid — Propionylbromid — Phosphorige Säure

Die Jodide der Säureradicale können nicht durch Einwirkung von Jodphosphor auf die Säuren oder auf deren Salze dargestellt werden, da hierbei, unter Abscheidung von Jod, eine tiefer greifende Zersetzung stattfindet. Sie entstehen jedoch durch Wechselwirkung zwischen Jodphosphor und den Säureanhydriden, z. B.:

$$3\left(\begin{matrix}CH^3-CO\\CH^3-CO\end{matrix}>O\right) + 2PJ^3 = 6CH^3-CO.J + P^2O^3$$

Essigsäureanhydrid — Phosphortrijodid — Acetyljodid — Phosphorigsäureanhydrid

Die Halogenwasserstoffsäuren sind ohne Einwirkung auf die organischen Säuren; sie sind somit nicht, wie in den Alkoholen (s. S. 99), im Stande, ein Halogenatom gegen ein Hydroxyl auszutauschen.

Die Halogenverbindungen der Säureradicale sind meist schwere, stechend riechende, an feuchter Luft rauchende, unzersetzt flüchtige [2]) Flüssigkeiten. Mit Wasser zusammengebracht, sinken sie zunächst in öligen Tropfen unter, um sich alsbald damit, unter lebhafter Wärmeentwickelung, zu Halogenwasserstoff und Säure umzusetzen, z. B. (s. S. 444):

---

[1]) Als organische Säureradicale bezeichnet man kohlenstoffhaltige, electronegative, meist aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende, ungesättigte Atomcomplexe, welche in Verbindung mit Hydroxyl: OH, Säuren liefern (vergl. S. 25 und 26). Je nachdem diese Säureradicale sich mit ein, zwei oder mehreren Hydroxylgruppen zu Säuren vereinigen können, bezeichnet man dieselben als ein-, zwei- oder mehrwerthige.

[2]) Acetylchlorid: $CH^3-CO.Cl$, siedet bei 55° C.; Acetylbromid: $CH^3-CO.Br$, bei 81° C.; Acetyljodid: $CH^3-CO.J$, bei 108° C.; Propionylchlorid: $C^2H^5-CO.Cl$, bei 80°; Propionylbromid: $C^2H^5-CO.Br$, bei 97° C.; Propionyljodid: $C^2H^5-CO.J$, bei 127°; Butyrylchlorid: $C^3H^7-CO.Cl$, bei 101° C.; Isobutyrylchlorid: $C^3H^7-CO.Cl$, bei 92° C.; Isovalerylchlorid: $C^4H^9-CO.Cl$, bei 115°; Succinylchlorid: $C^2H^4\begin{cases}CO.Cl\\CO.Cl\end{cases}$, bei 190° etc.

Uebersicht der wichtigsten Säuren der Sumpfgasreihe.

Kohlen-wasserstoffe	Einbasische Säuren	Einbasische und zweiatomige Säuren	Einbasische u. dreiatomige Säuren	Einbasische und vieratomige Säuren	Einbasische u. sechsatomige Säuren
H^2	$H—CO.OH$ Ameisensäure	—	—	—	—
CH^4	$CH^3—CO.OH$ Essigsäure	$CH^2\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Glycolsäure	—	—	—
C^2H^6	$C^2H^5—CO.OH$ Propionsäure	$C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Milchsäuren	$C^2H^3\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Glycerinsäure	—	—
C^3H^8	$C^3H^7—CO.OH$ Buttersäuren	$C^3H^6\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Oxybuttersäuren	—	$C^3H^4\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Erythroglucinsäure	—
C^4H^{10}	$C^4H^9—CO.OH$ Valeriansäuren	$C^4H^8\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Oxyvalerians.	—	—	
C^5H^{12}	$C^5H^{11}—CO.OH$ Capronsäuren	$C^5H^{10}\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Oxycaprons.	—	—	$C^5H^6\left\{\begin{matrix}(OH)^5\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Gluconsäure
C^6H^{14}	$C^6H^{13}—CO.OH$ Oenanthyls.	etc.	—	—	—
C^7H^{16}	$C^7H^{15}—CO.OH$ Caprylsäuren		—	—	—
C^8H^{18}	$C^8H^{17}—CO.OH$ Pelargonsäuren		—	—	—
C^9H^{20}	$C^9H^{19}—CO.OH$ Caprinsäure		—	—	—
$C^{10}H^{22}$	$C^{10}H^{21}—CO.OH$ Undecylsäure		—	—	—
$C^{11}H^{24}$	$C^{11}H^{23}—CO.OH$ Laurinsäure		—	—	—
$C^{12}H^{26}$	$C^{12}H^{25}—CO.OH$ Tridecylsäure		—	—	—
$C^{13}H^{28}$	$C^{13}H^{27}—CO.OH$ Myristinsäure		—	—	—
	etc. (s. S. 237.)				

Kohlenwasserstoffe	Zweibasische Säuren	Zweibasische und dreiatomige Säuren	Zweibasische und vieratomige Säuren	Zweibasische und fünfatomige Säuren	Zweibasische und sechsatomige Säuren
H^2	$\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Oxalsäure	—	—	—	—
CH^4	$CH^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Malonsäure	$CH(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Tartrons.	$C(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Mesoxalsäure	—	—
C^2H^6	$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Bernsteins.	$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Aepfels.	$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Weinsäure	—	—
C^3H^8	$C^3H^6\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Brenzweins.	$C^3H^5(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Oxybrenzweinsäuren	—	$C^3H^3(OH)^3\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Aposorbinsäure	—
C^4H^{10}	$C^4H^8\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Adipinsäuren etc. (s. S. 348.)	—	—	—	$C^4H^4(OH)^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Zuckers., Schleims.

Kohlenwasserstoffe	Dreibasische Säuren	Dreibasische und vieratomige Säuren
CH^4	—	—
C^2H^6	—	—
C^3H^8	$C^3H^5\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Tricarballylsäure	$C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ Citronensäure

$$CH^3—CO.Cl + H^2O = CH^3—CO.OH + HCl$$
Acetylchlorid Wasser Essigsäure Chlorwasserstoff

Aehnlich wie auf Wasser, reagiren die Halogenverbindungen der Säureradicale auch auf Alkohole, indem in letzterem Falle neben Halogenwasserstoff ein zusammengesetzter Aether der betreffenden Säure gebildet wird, z. B.:

$$C^2H^5—CO.Cl + C^2H^5.OH = C^2H^5—CO.OC^2H^5 + HCl$$
Propionylchlorid Aethylalkohol Propionsäure-Aethyläther Chlorwasserstoff

Ammoniak führt die Halogenverbindungen der Säureradicale in Säureamide oder Amide über, d. h. in Verbindungen, welche aufzufassen sind als Säuren, deren Säurehydroxyle durch die einwerthige Amidgruppe: NH^2, ersetzt, oder als Ammoniak, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Säureradicale vertreten sind, z. B.:

$$CH^3—CO.Cl + NH^3 = CH^3—CO.NH^2 + HCl$$
Acetylchlorid Ammoniak Acetamid Chlorwasserstoff

$CH^3—CO.OH$	$CH^3—CO.NH^2$	NH^3	$N\begin{cases}H^2\\(CH^3—CO)\end{cases}$
Essigsäure	Acetamid;	Ammoniak	Acetamid
$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^4\begin{cases}CO.NH^2\\CO.NH^2\end{cases}$	N^2H^6	$N^2\begin{cases}H^4\\\left(C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\right)\end{cases}$
Bernsteinsäure	Succinamid;	Ammoniak	Succinamid

Die Säureamide besitzen sowohl den Charakter einer schwachen Basis, indem sie mit Säuren salzartige Verbindungen liefern, als auch den einer schwachen Säure, da sie die Fähigkeit besitzen, Wasserstoff gegen einige Metalle, z. B. Silber und Quecksilber, auszutauschen. Durch Kochen mit Wasser gehen die Säureamide in die Ammoniumsalze der entsprechenden Säuren über, z. B.:

$$CH^3—CO.NH^2 + H^2O = CH^3—CO.ONH^4$$
Acetamid Wasser Essigs. Ammonium

k. Säureanhydride.

Die organischen Säureanhydride entstehen aus den betreffenden Säuren durch Austritt sämmtlicher, durch Metall vertretbarer Wasserstoffatome in Gestalt von Wasser. Ihrer Zusammensetzung nach lassen sich die Säureanhydride auch auffassen als die Oxyde der Säureradicale, ähnlich den Aethern, welche man als die Oxyde der Alkoholradicale betrachten kann, z. B.:

$2\,CH^3—CO.OH$	$\begin{matrix}CH^3—CO\\CH^3—CO\end{matrix}>O$	$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O$
Essigsäure	Essigsäureanhydrid;	Bernsteinsäure	Bernsteinsäure-anhydrid
$2\,C^2H^5.OH$	$\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>O$	$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	C^2H^4O
Aethylalkohol	Aethyläther;	Aethylenglycol	Aethylenäther

Die Darstellung der Anhydride einbasischer Säuren gelingt kaum, wie die der Aether aus den entsprechenden Alkoholen, durch directe Entziehung von Wasser aus den entsprechenden Säuren. Sie werden dagegen leicht erhalten: 1. Durch Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die wasser-

freien Alkalisalze, besonders die Natriumsalze der Säuren. Enthalten Salz und Chlorid dasselbe Säureradical, so entstehen hierbei die sogenannten **einfachen Säureanhydride**, sind die darin enthaltenen Säureradicale dagegen verschiedene, so werden sogenannte **gemischte Säureanhydride** gebildet, z. B.:

$$CH^3{-}CO.Cl + CH^3{-}CO.ONa = \begin{matrix}CH^3{-}CO\\CH^3{-}CO\end{matrix}{>}O + NaCl$$

Acetylchlorid — Essigs. Natrium — Essigsäureanhydrid — Chlornatrium

$$CH^3{-}CO.Cl + C^2H^5{-}CO.ONa = \begin{matrix}CH^3{-}CO\\C^2H^5{-}CO\end{matrix}{>}O + NaCl$$

Acetylchlorid — Propions. Natrium — Essigsäure-Propionsäureanhydrid — Chlornatrium

2. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die wasserfreien Alkalisalze der Säuren, z. B.:

$$4\,CH^3{-}CO.ONa + POCl^3 = 2\left(\begin{matrix}CH^3{-}CO\\CH^3{-}CO\end{matrix}{>}O\right) + NaPO^3 + 3\,NaCl$$

Essigs. Natrium — Phosphoroxychlorid — Essigsäureanhydrid — Metaphosphors. Natrium — Chlornatrium

Die Anhydride **zweibasischer Säuren** entstehen meist beim vorsichtigen Erhitzen der Säuren selbst, indem aus 1 Mol. derselben 1 Mol. Wasser austritt, z. B.:

$$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} = C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}{>}O + H^2O$$

Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid — Wasser

Ueber die Anhydridbildung der Alkoholsäuren s. S. 372 u. f.

Die Säureanhydride sind flüssige oder feste Körper von **neutraler** Reaction, welche durch Wasser und durch Alkohole allmälig eine Zersetzung erleiden. Mit Wasser zusammengebracht, mischen sie sich damit zunächst nicht, zersetzen sich aber bald mit demselben unter Bildung freier Säuren, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3{-}CO\\CH^3{-}CO\end{matrix}{>}O + H^2O = 2\,CH^3{-}CO.OH$$

Essigsäureanhydrid — Wasser — Essigsäure

In Alkohol lösen sich die Säureanhydride, unter Bildung von zusammengesetzten Aethern und freier Säure, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3{-}CO\\CH^3{-}CO\end{matrix}{>}O + C^2H^5.OH = CH^3{-}CO.OC^2H^5 + CH^3{-}CO.OH$$

Essigsäureanhydrid — Aethylalkohol — Essigsäure-Aethyläther — Essigsäure

Durch Einwirkung von Chlor werden sie in Säurechloride und in freie chlorirte Säuren gespalten, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3{-}CO\\CH^3{-}CO\end{matrix}{>}O + 2\,Cl = CH^2Cl{-}CO.OH + CH^3{-}CO.Cl$$

Essigsäureanhydrid — Chlor — Monochloressigsäure — Acetylchlorid

Das Essigsäureanhydrid: $(C^2H^3O)^2O$, ist eine bewegliche, bei 137° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,073 bei 20° C. Das Propionsäureanhydrid: $(C^3H^5O)^2O$, siedet bei 165° C.; das Buttersäureanhydrid: $(C^4H^7O)^2O$, bei 190° C.; das Isovaleriansäureanhydrid: $(C^5H^9O)^2O$, bei 215° C. Das Myristinsäureanhydrid: $(C^{14}H^{27}O)^2O$, ist eine fettartige, bei 54° C. schmelzende Masse.

Das Bernsteinsäureanhydrid: $C^4H^4O^3$, bildet farblose, bei 120° schmelzende Nadeln.

1. Aethersäuren und zusammengesetzte Aether.

Treten Alkohole und Säuren mit einander in Wechselwirkung, so findet in der Säure, ähnlich wie bei deren Berührung mit Basen, unter Austritt von Wasser, ein Austausch der durch Metall vertretbaren — typischen — Wasserstoffatome, und zwar gegen Alkoholradicale, statt, z. B.:

$$CH^3{-}CO.OH + CH^3.OH = CH^3{-}CO.OCH^3 + H^2O$$
Essigsäure, Methylalkohol, Essigsäure-Methyläther, Wasser

$$HNO^3 + C^2H^5.OH = C^2H^5.NO^3 + H^2O$$
Salpetersäure, Aethylalkohol, Salpetersäure-Aethyläther, Wasser

$$H^2SO^4 + C^3H^7.OH = C^3H^7HSO^4 + H^2O$$
Schwefelsäure, Propylalkohol, Propylschwefelsäure, Wasser

Werden hierbei sämmtliche in der betreffenden Säure vorhandenen typischen Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt, so bezeichnet man die auf diese Weise entstehende Verbindung als einen zusammengesetzten Aether oder als einen Ester, wird dagegen nur ein Theil jener typischen Wasserstoffatome gegen Alkoholradicale ausgetauscht, so resultirt ein saurer Ester oder eine Aethersäure. Erstere Verbindungen entsprechen somit den neutralen, letztere den sauren Salzen, z. B.:

K^2SO^4 Neutrales schwefelsaures Kalium	$KHSO^4$ Saures schwefelsaures Kalium
$(C^2H^5)^2SO^4$ Schwefelsäure-Aethyläther	$C^2H^5HSO^4$ Aethylschwefelsäure

Die Bildung von Aethersäuren ist naturgemäss, ebenso wie die saurer Salze, nur bei mehrbasischen Säuren möglich.

Die zusammengesetzten Aether lassen sich auch auffassen als Alkohole, in denen die Hydroxylwasserstoffatome vollständig durch Säureradicale ersetzt sind, z. B.:

$C^2H^5.OH$ Aethylalkohol	$C^2H^5.O.C^2H^3O$ Essigsäure-Aethyläther
$C^3H^5(OH)^3$ Glycerin	$C^3H^5(O.NO^2)^3$ Salpetersäure-Glycerinäther

1. Aether anorganischer Säuren.

Von den Methoden, welche zur Darstellung der zusammengesetzten Aether anorganischer Säuren dienen, sind die nachstehenden die gebräuchlichsten:

a. Die directe Einwirkung einbasischer Säuren auf die Alkohole, z. B.:

HNO^3 +	$C^2H^5.OH$ =	$C^2H^5.NO^3$ +	H^2O
Salpetersäure	Aethylalkohol	Salpetersäure-Aethyläther	Wasser

Diese Reaction ist jedoch, selbst auch, wenn sie durch Erwärmung gefördert wird, stets nur eine partielle, indem nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand eintritt, wo neue Aethermengen nicht gebildet werden, trotzdem die Flüssigkeit noch Alkohol und Säure im unveränderten Zustande enthält.

Wirken mehrbasische Säuren auf Alkohole ein, so entstehen vorwiegend die entsprechenden Aethersäuren, z. B.:

H^2SO^4 +	$C^2H^5.OH$ =	$C^2H^5HSO^4$ +	H^2O
Schwefelsäure	Aethylalkohol	Aethylschwefelsäure	Wasser

b. Das Erwärmen der Silbersalze der Säuren mit den Jodverbindungen der Alkoholradicale, z. B.:

Ag^3PO^4 +	$3C^2H^5J$ =	$(C^2H^5)^3PO^4$ +	$3AgJ$
Phosphors. Silber	Jodäthyl	Phosphorsäure-Aethyläther	Jodsilber

c. Die Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die Alkohole oder geeigneter noch auf deren Natriumverbindungen, die Natriumalkylate, z. B.:

SO^2Cl^2 +	$2C^2H^5.ONa$ =	$(C^2H^5)^2SO^4$ +	$2NaCl$
Schwefelsäure-chlorid	Natriumäthylat	Schwefelsäure-Aethyläther	Chlornatrium

Die zusammengesetzten Aether der anorganischen Säuren sind fast alle ohne Zersetzung flüchtig, wogegen dies bei den Aethersäuren nicht der Fall ist. In Wasser lösen sich die zusammengesetzten Aether nur wenig und zwar mit neutraler Reaction, dagegen sind die Aethersäuren leicht mit stark saurer Reaction darin löslich. Mit Basen liefern die letzteren meist krystallisirbare Salze.

Werden die zusammengesetzten Aether und die Aethersäuren mit Wasser erhitzt, so zerfallen sie in ihre Componenten, d. h. je in einen Alkohol und eine Säure. Besonders leicht vollzieht sich diese Spaltung bei der Einwirkung von Kalium- oder Natriumhydroxyd, wobei neben einem Alkohol das entsprechende Salz der betreffenden Säure gebildet wird, z. B.:

$C^2H^5.NO^3$ +	KOH =	$C^2H^5.OH$ +	KNO^3
Salpetersäure-Aethyläther	Kaliumhydroxyd	Aethylalkohol	Salpeters. Kalium

Letzterer Process wird als Verseifung bezeichnet.

α. Aether der schwefligen Säure.

Die Aether der schwefligen Säure leiten sich zum Theil ab von der Säure $SO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, zum Theil von der ihr isomeren Verbindung $SO^2\begin{cases}H\\OH\end{cases}$.

Die Aether der schwefligen Säure: $SO(OR^I)^2$, (R^I = einwerthiges Alkoholradical) entstehen durch Einwirkung von Schwefligsäurechlorid: $SOCl^2$, auf die betreffenden Alkohole, z. B.:

$$SOCl^2 + 2C^2H^5.OH = SO(O.C^2H^5)^2 + 2HCl.$$

Dieselben bilden farblose, in Wasser unlösliche, destillirbare Flüssigkeiten von pfeffermünzartigem Geruche.

Der schwefligsaure Methyläther: $SO(O.CH^3)^2$, siedet bei 121° C.; der Schwefligsäure-Aethyläther: $SO(O.C^2H^5)^2$ bei 160° C.

Saure schwefligsaure Aether oder Aetherschwefligsäuren: $SO\begin{cases}OH\\OR^I\end{cases}$, sind bis jetzt nicht bekannt. Isomer mit letzteren Verbindungen[1]) sind die sogenannten Sulfosäuren oder Sulfonsäuren, welche als die Aetherschwefligsäuren der Säure $SO^2\begin{cases}H\\OH\end{cases}$ betrachtet werden können, z. B.:

$O.C^2H^5$ — SO — OH	C^2H^5 — SO^2 — OH
Aethylschweflige Säure	Aethylsulfonsäure

In den Sulfonsäuren ist der Schwefel der einwerthigen Gruppe SO^3H, der Sulfongruppe, direct an Kohlenstoff gebunden, wogegen in den damit isomeren Aetherschwefligsäuren der Schwefel an Sauerstoff und letzterer erst an Kohlenstoff gebunden ist. Die Sulfonsäuren zeichnen sich, im Vergleiche mit den übrigen ätherartigen Verbindungen der schwefligen Säure, durch eine grosse Beständigkeit aus, indem dieselben beim Kochen mit Wasser und selbst mit ätzenden Alkalien nicht zersetzt werden.

Die Sulfonsäuren werden gebildet bei der Oxydation der Mercaptane (s. S. 198). Ihre Aether entstehen bei der Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf neutrales schwefligsaures Silber, z. B.:

$$SO^2\begin{cases}Ag\\O.Ag\end{cases} + 2C^2H^5J = SO^2\begin{cases}C^2H^5\\O.C^2H^5\end{cases} + 2AgJ.$$

Da letztere Verbindungen nicht identisch, sondern nur isomer mit den symmetrischen Schwefligsäureäthern sind:

$O.C^2H^5$ — SO — $O.C^2H^5$	C^2H^5 — SO^2 — $O.C^2H^5$
Schwefligsäure-Aethyläther	Aethylsulfonsäure-Aethyläther

so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch die Salze der schwefligen Säure der unsymmetrischen Formel: $SO^2\begin{cases}H\\OH\end{cases}$, entsprechen.

---

[1]) S. 198 lies Aetherschwefligsäuren statt Aetherschwefelsäuren!

β. Aether der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure bildet vermöge ihrer Zweibasicität zwei Reihen von ätherartigen Verbindungen: Aethersäuren und zusammengesetzte Aether, je nachdem ein oder zwei Atome Wasserstoff in derselben durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt werden.

Die Aethersäuren der Schwefelsäure oder die Alkylschwefelsäuren: $R^{I}HSO^{4}$ (R^{I} = einwerthiges Alkoholradical), entstehen unter starker Erwärmung beim Vermischen eines Alkoholes mit concentrirter Schwefelsäure, ohne dass jedoch dabei eine vollständige Umsetzung zwischen Alkohol und Säure stattfindet. Zur Abscheidung der Aethersäuren wird das wieder erkaltete Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat gesättigt. Die unverändert gebliebene Schwefelsäure wird hierdurch als Baryumsulfat abgeschieden, wogegen die Baryumsalze der gebildeten Alkylschwefelsäuren gelöst bleiben und nach der Filtration durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht werden können. Die freien Alkylschwefelsäuren erhält man aus der Lösung der Baryumsalze durch genaues Ausfällen des Baryums mittelst Schwefelsäure, oder durch Zersetzung der durch Sättigung des obigen Reactionsproductes mit Bleicarbonat dargestellten Bleisalze mittelst Schwefelwasserstoff.

Durch Verdunsten im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur lassen sich die wässerigen Lösungen der Alkylschwefelsäuren concentriren, wobei letztere meist als syrupartige, stark saure Flüssigkeiten zurückbleiben.

Die Alkylschwefelsäuren entstehen auch durch directe Vereinigung von Schwefelsäure mit den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe (vergl. S. 88 und 92).

Die Alkylschwefelsäuren bilden dicke, nicht destillirbare, stark sauer reagirende Flüssigkeiten, welche mit Wasser und mit Alkohol, nicht mit Aether mischbar sind. Den Basen gegenüber verhalten sie sich als starke einbasische Säuren, deren Salze meist gut krystallisirbar sind. Bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, zerfallen die Alkylschwefelsäuren in wässeriger Lösung in einen Alkohol und in Schwefelsäure. Aehnlich verhalten sich ihre Salze, welche namentlich in saurer, weniger leicht in alkalischer Lösung in einen Alkohol und ein saures Sulfat zerfallen. Bei der Destillation liefern die Alkylschwefelsäuren und deren Salze einen Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe und freie Schwefelsäure, bezüglich ein saures Sulfat, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^{2}H^{5}HSO^{4}} = \underset{\text{Aethylen}}{C^{2}H^{4}} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^{2}SO^{4}}$$

Die Alkylschwefelsäuren bilden wichtige Zwischenproducte bei der Darstellung der einfachen Aether (vergl. S. 200), sowie der zusammengesetzten Aether organischer Säuren (s. dort). Ihre Alkalisalze dienen

als Ausgangsmaterial zur Darstellung zahlreicher organischer Verbindungen, z. B. der Mercaptane, der Nitrile etc.

Methylschwefelsäure: CH^3HSO^4, welche beim Vermischen von 2 Thln. englischer Schwefelsäure mit 1 Thle. Methylalkohol gebildet wird, krystallisirt im Vacuum in langen, weissen, zerfliesslichen Nadeln.

Aethylschwefelsäure: $C^2H^5HSO^4$, wird gebildet beim raschen Vermischen gleicher Vol.-Thle. Aethylalkohol und concentrirter Schwefelsäure, und Stehenlassen der heissen Mischung an einem warmen Orte während mehrerer Stunden. Aus der so resultirenden Flüssigkeit kann die Aethylschwefelsäure leicht, wie oben erörtert, abgeschieden werden. Sie bildet eine wasserhelle, syrupartige Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,316 bei 16⁰. Ihr Kaliumsalz: $C^2H^5KSO^4$, krystallisirt in wasserfreien, in Wasser uud in Alkohol sehr leicht löslichen Tafeln. Das Baryumsalz: $(C^2H^5SO^4)^2Ba + 2H^2O$, und das Calciumsalz: $(C^2H^5SO^4)^2Ca + 2H^2O$, bilden grosse, blättrige Krystalle.

Die Aethylschwefelsäure bildet einen Bestandtheil der arzneilich angewendeten *Mixtura sulfurica acida* (Haller'sches Sauer), welche durch Vermischen von 1 Thle. reiner concentrirter Schwefelsäure und 3 Thln. Alkohol bereitet wird.

Isoamylschwefelsäure: $C^5H^{11}HSO^4$. Durch Mischen gleicher Theile Gährungsamylalkohol und concentrirter Schwefelsäure und Neutralisiren des einige Zeit sich selbst überlassenen Gemisches mit Baryumcarbonat erhält man zwei isomere, in grossen Blättern krystallisirende Baryumamylsulfate, welche sich in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser durch Umkrystallisation trennen lassen. Das schwerer lösliche, in grösserer Menge entstehende Baryumsalz ist das des optisch inactiven, das leichter lösliche das des optisch activen Isoamylalkohols (vergl. S. 177 und 178). Durch Destillation mit Wasser können aus diesen Salzen die beiden Alkoholmodificationen gewonnen werden.

Die neutralen Aether der Schwefelsäure werden mit Ausnahme des Schwefelsäuremethyläthers: $(CH^3)^2SO^4$, nicht gebildet bei der directen Einwirkung von Schwefelsäure auf die betreffenden Alkohole. Sie entstehen durch Einwirkung von Sulfurylchlorid: SO^2Cl^2, oder von Sulfuryloxychlorid: $SO^2\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$, auf Alkohole.

Die Schwefelsäureäther bilden dicke Flüssigkeiten, welche meist nicht ohne Zersetzung destillirbar sind. In Alkohol lösen sich dieselben leicht auf, nicht aber in Aether oder Chloroform. Durch Wasser werden sie in Alkylschwefelsäuren und in Alkohol zerlegt.

γ. Aether der salpetrigen Säure.

Die zusammengesetzten Aether der salpetrigen Säure, $C^nH^{2n+1}.O.NO$, entstehen durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf die betreffenden Alkohole, z. B.:

$$2C^2H^5.OH + N^2O^3 = 2C^2H^5.O.NO + H^2O$$

Aethylalkohol, Salpetrigsäureanhydrid, Salpetrigsäureäthyläther, Wasser

oder durch Destillation des betreffenden Alkohols mit salpetrigsaurem Kalium unter Zusatz von Schwefelsäure. Im unreinen Zustande werden

die Salpetrigsäureäther auch gebildet bei der Destillation der Alkohole mit mässig verdünnter Salpetersäure (s. *Spiritus nitrico-aethereus*).

Isomer mit den Salpetrigsäureäthern der Formel $C^nH^{2n+1}.O.NO$ sind die sogenannten Nitroethane, Verbindungen, welche aufzufassen sind als Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, in denen ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe NO^2 — die Nitrogruppe — ersetzt ist. Beide Verbindungsarten enthalten die Gruppe NO^2; während jedoch in den Salpetrigsäureäthern diese Gruppe durch ein Sauerstoffatom an Kohlenstoff gebunden ist, ist die Bindung derselben in den Nitroethanen durch das Stickstoffatom vermittelt, z. B.:

CH^3	CH^3
|	|
CH^2	CH^2
|	|
$O.NO$	NO^2
Salpetrigsäure-Aethyläther	Nitroäthan

Die Nitroethane unterscheiden sich ferner von den isomeren Salpetrigsäureäthern durch den höheren Siedepunkt und besonders durch das Verhalten gegen Kalilauge und gegen nascirenden Wasserstoff. Während die Salpetrigsäureäther durch Kalilauge gespalten werden in einen Alkohol und in salpetrige Säure, bezüglich deren Salze, wird in den kohlenstoffärmeren Nitroethanen hierbei ein Atom Wasserstoff gegen Kalium ausgetauscht, z. B.:

$$C^2H^5.O.NO + KOH = C^2H^5.OH + KNO^2$$

Salpetrigsäure-Aethyläther — Kaliumhydroxyd — Aethylalkohol — Salpetrigs. Kalium

$$C^2H^5.NO^2 + KOH = C^2H^4K.NO^2 + H^2O$$

Nitroethan — Kaliumhydroxyd — Kalium-Nitroäthan — Wasser

Durch nascirenden Wasserstoff werden die Nitroethane meist in Aminbasen übergeführt, indem die Gruppe NO^2 in die Gruppe NH^2 — die Amidogruppe — verwandelt wird. Die Salpetrigsäureäther liefern bei der gleichen Behandlung neben einem Alkohol Ammoniak und Hydroxylamin.

Die Nitroethane entstehen bei der Einwirkung der Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale auf salpetrigsaures Silber, z. B.:

$$C^2H^5J + AgNO^2 = C^2H^5.NO^2 + AgJ$$

Jodäthyl — Salpetrigs. Silber — Nitroethan — Jodsilber

Salpetrigsäure-Methyläther: $CH^3.O.NO$, ist ein angenehm riechendes Gas, welches sich bei starker Abkühlung zu einer bei — 12° siedenden Flüssigkeit verdichtet.

Salpetrigsäure-Aethyläther: $C^2H^5.O.NO$, bildet eine leicht bewegliche, in Wasser schwer lösliche, äpfelartig riechende Flüssigkeit, welche bei + 16° siedet und bei 15° ein specif. Gewicht von 0,947 besitzt.

Spiritus aetheris nitrosi.

Syn.: *Spiritus nitrico-aethereus*, *spiritus nitri dulcis*, versüsster Salpetergeist.

Unter obigen Bezeichnungen findet eine Flüssigkeit arzneiliche Verwendung, welche meist aus einer Lösung von Salpetrigsäure-Aethyläther, Acetaldehyd und kleinen Mengen Essigsäure-Aethyläthers in Alkohol besteht. Das Mengenverhältniss dieser Verbindungen ist ein verschiedenes, je nach der Concentration der zur Darstellung verwendeten Salpetersäure und je nach den Bedingungen, unter denen dieselbe zur Einwirkung auf den Alkohol gelangt.

Eine solche Flüssigkeit wurde bereits im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus durch Destillation eines Gemisches aus Alkohol und Salpetersäure bereitet und als *Acidum nitricum dulcificatum* oder als *Spiritus nitri dulcis* bezeichnet. Der in diesem Liquidum enthaltene Salpetrigsäure-Aethyläther ist jedoch erst im Jahre 1681 durch Kunkel abgeschieden worden.

Unterwirft man ein Gemisch gleicher Gew.-Thle. starker Salpetersäure (vom specif. Gewichte 1,40) und Aethylalkohol der Destillation, so wird als Hauptproduct Salpetersäure-Aethyläther: $C^2H^5.O.NO^2$, gebildet. Da jedoch die Salpetersäure leicht Sauerstoff abgiebt und sich hierdurch in salpetrige Säure verwandelt, andererseits der Aethylalkohol leicht in seine Oxydationsproducte übergeht, so mischen sich dem Salpetersäure-Aethyläther stets kleinere oder grössere Mengen von Salpetrigsäure-Aethyläther: $C^2H^5.O.NO$, Acetaldehyd: $CH^3—COH$, Essigsäure: $CH^3—CO.OH$, und Essigsäure-Aethyläther: $CH^3—CO.OC^2H^5$, bei, während im Destillationsrückstande Oxalsäure: $\begin{array}{c}CO.OH\\|\\CO.OH\end{array}$, Glyoxylsäure: $\begin{array}{c}CO.OH\\|\\COH\end{array}$, Glyoxal: $\begin{array}{c}COH\\|\\COH\end{array}$, und Glycolsäure: $\begin{array}{c}CH^2.OH\\|\\CO.OH\end{array}$, in wechselnden Mengen verbleiben. Aehnliche Producte entstehen, wenn ein Gemisch aus Aethylalkohol und rauchender Salpetersäure der Destillation unterworfen wird. Der nach den älteren Vorschriften durch Destillation eines Gemisches aus 3 Thln. rauchender Salpetersäure und 24 Thln. Aethylalkohol bereitete *Spiritus nitrico aethereus* enthielt daher als wirksamen Bestandtheil hauptsächlich Salpetersäure-Aethyläther.

Unterwirft man nach den Angaben der Pharm. germ. ein Gemisch aus 12 Thln. Salpetersäure (vom specif. Gewichte 1,18) und 48 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. der Destillation, so geht anfänglich nur reiner Alkohol über; erst gegen Ende der Destillation findet eine lebhafte Einwirkung statt, indem ein Theil des Alkohols durch die Salpeter-

säure zu Acetaldehyd und Essigsäure oxydirt wird, und die hierdurch erzeugte salpetrige Säure alsdann ihrerseits die Bildung von Salpetrigsäure-Aethyläther veranlasst:

$C^2H^5.OH$	+	HNO^3	=	C^2H^4O	+	HNO^2	+	H^2O
Aethylalkohol		Salpetersäure		Acetaldehyd		Salpetrige Säure		Wasser

C^2H^4O	+	HNO^3	=	$C^2H^4O^2$	+	HNO^2
Acetaldehyd		Salpetersäure		Essigsäure		Salpetrige Säure

$C^2H^5.OH$	+	HNO^2	=	$C^2H^5.O.NO$	+	H^2O
Aethylalkohol		Salpetrige Säure		Salpetrigsäure-Aethyläther		Wasser

Eine Bildung von Salpetersäure-Aethyläther findet unter diesen Bedingungen nicht statt, wohl aber die kleiner Mengen von Essigsäure-Aethyläther (in Folge der Einwirkung von Essigsäure auf Aethylalkohol) und vielleicht auch von Acetal (durch Vereinigung von Acetaldehyd mit Aethylalkohol, s. S. 213). Auch Spuren von Blausäure kommen zuweilen in dem rohen *Spiritus aetheris nitrosi* vor.

Darstellung. Ein Gemisch aus 48 Thln. Aethylalkohol von 90 bis 91 Proc. und 12 Thln. Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,185 werde in einer mit Kühlvorrichtung versehenen geräumigen Retorte (s. Fig. 26 a. S. 252) im Sandbade der Destillation unterworfen, bis 40 Thle. Destillat übergegangen sind. Die Destillation selbst werde bei mässiger Wärme, namentlich gegen Ende der Operation, wo eine lebhafte, von Schäumen begleitete Reaction (vergl. oben) eintritt, zur Ausführung gebracht. Das auf diese Weise gewonnene, mehr oder minder stark sauer reagirende Destillat werde hierauf mit soviel gebrannter Magnesia versetzt, als zur Sättigung der vorhandenen Säure erforderlich ist. Nach 24stündigem Stehen giesse man die neutrale Flüssigkeit alsdann klar ab und rectificire dieselbe im Wasserbade.

Ein an Salpetrigsäure-Aethyläther reicheres Präparat wird erhalten, wenn man die Mischung aus Alkohol und Salpetersäure vor der Destillation erst 24 Stunden stehen lässt, oder wenn man dem zu destillirenden Gemische auf obige Mengen 2 bis 3 Thle. Stärke oder ebenso viel Kupferdrehspäne zufügt.

Der *Spiritus aetheris nitrosi* werde geschützt vor Licht in kleinen, gänzlich angefüllten, sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Der nach der obigen Bereitungsweise (Pharm. germ.) gewonnene Spiritus bildet im frisch bereiteten Zustande eine farblose, neutral reagirende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von süsslichem, etwas brennendem Geschmacke. Bei der Aufbewahrung nimmt das Präparat, in Folge einer Oxydation des in demselben enthaltenen Aldehyds zu Essigsäure, eine saure Reaction und zuweilen auch eine gelbliche Farbe an. Das specif. Gewicht beträgt 0,84 bis 0,85.

Mit Wasser, Alkohol und Aether ist der *Spiritus aetheris nitrosi* mischbar. Wird derselbe auf eine frisch bereitete, concentrirte Auflösung von Eisenchlorür oder von schwefelsaurem Eisenoxydul gegossen, so tritt schon nach kurzer Zeit an der Berührungsfläche der beiden

Flüssigkeiten, in Folge einer Zersetzung des Salpetrigsäure-Aethyläthers, eine schwarzbraune Zone auf.

Prüfung. Die Prüfung des *Spiritus aetheris nitrosi* beschränkt sich hauptsächlich auf die physikalischen Eigenschaften desselben. Er sei vollkommen flüchtig, farblos oder doch nur sehr schwach gelblich gefärbt, besitze einen angenehmen Geruch und Geschmack und zeige ein specif. Gewicht von 0,84 bis 0,85. Die Reaction des Präparates sei eine neutrale oder doch nur eine sehr schwach saure.

Der *Spiritus aetheris nitrosi* findet als belebendes und krampfstillendes Arzneimittel, sowie als Zusatz zu Rum, Franzbranntwein etc. Verwendung.

Salpetrigsäure-Isoamyläther: $C^5H^{11}.O.NO$.

(C: 51,28; H: 9,40; N: 11,97; O: 27,35.)

Syn.: *Aether amylico-nitrosus*, *amylum nitrosum*, Amylnitrit.

Geschichtliches. Der Salpetrigsäure-Amyläther ist von Balard im Jahre 1844 entdeckt worden.

Darstellung. In ein beliebiges, in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte (s. Fig. 13 a. S. 101) befindliches Quantum reinen Gährungsamylalkohols vom Siedepunkte 130 bis 131 C. leite man bei einer Temperatur von 70 bis 90° C. so lange Salpetrigsäureanhydrid (vergl. I. anorg. Thl., S. 245) ein, als noch der Geruch nach Amylalkohol wahrzunehmen ist. Das Reactionsproduct werde hierauf möglichst rasch mit gebrannter Magnesia oder verdünnter Sodalösung geschüttelt, die neutrale Flüssigkeit mittelst Chlorcalcium entwässert und unter Zusatz von etwas reinem Chlorcalcium und etwas gebrannter Magnesia im Wasserbade rectificirt (vergl. Fig. 14 a. S. 108). Hierbei sammle man die zwischen 90 und 96° übergehenden Antheile, aus denen sich durch nochmalige Rectification leicht ein vollständig reines, bei 94 bis 95° C. siedendes Product isoliren lässt.

Eigenschaften. Der Salpetrigsäure-Isoamyläther ist eine leicht bewegliche, blassgelbliche, neutrale Flüssigkeit von fruchtartigem Geruche und brennendem, etwas gewürzhaftem Geschmacke. In Wasser ist derselbe nicht löslich, dagegen mischt er sich mit Alkohol, Aether, Chloroform und Petroleumäther in jedem Mengenverhältnisse. Das Amylnitrit siedet bei 94 bis 95° C. und besitzt bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,902 bis 0,9026. Sein Dampf verursacht eingeathmet Beklemmungen und heftigen Kopfschmerz. Angezündet, verbrennt das Amylnitrit mit gelber, leuchtender Flamme.

Bei längerer Aufbewahrung am Lichte und bei Zutritt der Luft erleidet der Salpetrigsäure-Amyläther leicht eine Zersetzung. In Folge der dabei stattfindenden Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure nimmt er saure Reaction an und werden Valeriansäure, Valeriansäure-Amyläther und Amylalkohol gebildet. Gegen concentrirte Eisen-

oxydulsalzlösung verhält sich das Amylnitrit wie der *Spiritus aetheris nitrosi* (s. oben).

Wegen der leichten Zersetzbarkeit werde das Amylnitrit in kleinen, mit Glasstopfen sorgfältig verschlossenen Flaschen vor Licht geschützt an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Das Amylnitrit findet als Anaestheticum arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Präparates ergiebt sich durch die neutrale oder doch nur sehr schwach saure Reaction, die vollkommene Flüchtigkeit, den Siedepunkt: 94 bis 95° und das specif. Gewicht: 0,902 bis 0,9026 bei 15° C.

Die von den zweiatomigen Alkoholen sich ableitenden Salpetrigsäureäther, welche durch directe Vereinigung der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe mit Untersalpetersäure: NO^2, entstehen, sind, soweit sie bis jetzt bekannt sind, feste, krystallisirbare Körper (vergl. S. 92).

δ. Aether der Salpetersäure.

Die Aether der Salpetersäure: $C^nH^{2n+1}.O.NO^2$, werden gebildet bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf die einatomigen Alkohole. Um jedoch die Bildung von Alkoholoxydationsproducten und von Aether der salpetrigen Säure zu vermeiden (vergl. S. 452), ist erforderlich, dass entweder die Einwirkung der Salpetersäure bei einer unter 0° liegenden Temperatur stattfindet, oder dass etwa gebildete salpetrige Säure durch einen Zusatz von Harnstoff zerstört wird:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{CO(NH^2)^2} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{2HNO^2} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Stickstoff}}{4N} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzen sich die Salpetersäureäther meist unter heftiger Explosion.

Der Salpetersäure-Methyläther: $CH^3.O.NO^2$, ist eine farblose in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, welche bei 66° C. siedet und bei 20° C ein specif. Gewicht von 1,186 besitzt. Beim Erhitzen der Dämpfe auf 150° C findet heftige Explosion statt.

Der Salpetersäure-Aethyläther: $C^2H^5.O.NO^2$, bereitet durch Destillation von etwa 100 g eines Gemisches von 1 Vol. Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,4, 2 Vol. Aethylalkohol und 1 bis 2 g Harnstoff, bildet eine farblose, angenehm riechende, in Wasser fast unlösliche, mit weisser Flamme brennende Flüssigkeit, welche bei 86° C. siedet und bei 15° C. ein specif. Gewicht von 1,112 besitzt. Bei Darstellung grösserer Mengen dieses Aethers, ebenso beim plötzlichen starken Erhitzen desselben findet häufig heftige Explosion statt. Bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) liefert er Hydroxylamin.

Der Salpetersäure-Isoamyläther: $C^5H^{11}.O.NO^2$, siedet bei 148° C. Derselbe besitzt einen wanzenähnlichen Geruch.

Die von den zweiatomigen Alkoholen sich ableitenden Salpetersäureäther: $C^nH^{2n}(O.NO^2)^2$, entstehen als explosive Flüssigkeiten bei der Einwirkung der Alkylenjodide auf salpetersaures Silber.

Salpetersäure-Glycerinäther: $C^3H^5(O.NO^2)^3$.

C: 15,86; H: 2,20; N: 18,50; O: 63,44.)

Syn.: *Nitroglycerinum*, *glonoïnum*, Nitroglycerin, Glonoïn, Glycerylnitrat, Trinitrin, Sprengöl, *Nitroleum*.

Geschichtliches. Das Nitroglycerin wurde im Jahre 1847 von Sombrero in Paris entdeckt, jedoch erst von dem Schweden Alfred Nobel im Jahre 1862 fabrikmässig dargestellt und als Sprengmittel in die Technik eingeführt.

Darstellung. Die Bereitung des Nitroglycerins gelangt in grossem Maassstabe in besonderen Fabriken zur Ausführung. Zum Zwecke der Darstellung trägt man in ein erkaltetes Gemisch aus 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thle. rauchender Salpetersäure, unter sorgfältigster Abkühlung und unter stetem Umrühren, so viel möglichst entwässerten Glycerins in kleinen Quantitäten ein, als sich darin löst — auf 8 Thle. des Säuregemisches etwa 1 Thl. Glycerin —. Ist das Ganze innig gemischt, so lässt man es noch kurze Zeit ruhig stehen, um es alsdann unter Umrühren in die 5- bis 6fache Menge kalten Wassers einzugiessen. Das gebildete Nitroglycerin sammelt sich alsbald als ein schweres Oel am Boden des betreffenden Gefässes und kann hierauf durch Abgiessen der darüber stehenden Flüssigkeit und wiederholtes Umrühren mit kaltem Wasser leicht von Säure und durch Klärenlassen auch von Wasser nahezu befreit werden.

Eigenschaften. Das Nitroglycerin bildet eine farblose oder schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit von süsslichem, gewürzhaftem Geschmacke und sehr giftiger Wirkung. Dasselbe besitzt ein specif. Gewicht von 1,6. Bei — 20° erstarrt es zu einer krystallinischen, nadelförmigen Masse. In Wasser ist es unlöslich; auch in kaltem Alkohol löst es sich nur wenig, dagegen mischt es sich mit Methylalkohol und mit Aether.

Bei schnellem Erhitzen, durch Schlag, durch starke Erschütterungen, auch bisweilen bei der Aufbewahrung, und zwar scheinbar ohne äussere Veranlassung, explodirt das Nitroglycerin mit furchtbarer Heftigkeit, indem es in Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff etc. zerfällt. Wird es dagegen in kleiner Menge in dünner Schicht ausgebreitet und an einer Stelle entzündet, so brennt es meist ohne Verpuffung mit leuchtender Flamme ab.

Alkoholische Kalilauge zerlegt das Nitroglycerin mit Leichtigkeit in Glycerin und salpetersaures Kalium, ein Beweis, dass das Nitroglycerin nicht ein eigentlicher Nitrokörper, sondern nur ein Aether der Salpetersäure ist (vergl. S. 451).

Anwendung. Das Nitroglycerin findet unter dem Namen Sprengöl oder Nobel's Sprengöl als Sprengmittel vielfache Verwendung. Um den Eintritt zufälliger Explosionen bei seiner Anwendung zum Sprengen zu verhindern, wird es mit Kieselguhr vermischt (gewöhnlich 75 Thle.

Nitroglycerin und 25 Thle. Kieselguhr) und alsdann unter dem Namen Dynamit zur Anwendung gebracht. Auch durch Auflösen in Methylalkohol wird die Gefahr zufälliger Explosionen des Nitroglycerins beseitigt.

Als Dualin wird ein Gemisch bezeichnet aus Nitroglycerin und Sägespänen, oder Holzmasse der Papierfabrikation, welche zuvor mit einem Gemische aus Salpeter- und Schwefelsäure behandelt wurde; als Lithofracteur ein Gemisch aus 12 bis 14 Proc. salpetersaurem Baryum, 20 Proc. Infusorienerde, 55 Proc. Nitroglycerin und kleinen Mengen anderer Substanzen; als Sprenggelatine oder Sprenggummi eine Lösung von 7 Thln. Schiessbaumwolle in 93 Thln. Nitroglycerin.

Eine sehr verdünnte alkoholische Lösung des Nitroglycerins findet unter dem Namen Glonoïn als homöopathisches Arzneimittel Anwendung.

Nachweis des Nitroglycerins in toxicologischen Fällen. Das möglichst zerkleinerte Untersuchungsobject werde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und die geklärten ätherischen Extracte der freiwilligen Verdunstung überlassen. Sollte dem als ölige Flüssigkeit zurückbleibenden Nitroglycerin Fett beigemengt sein, so löse man den Verdunstungsrückstand in wenig Alkohol, filtrire die Lösung und lasse letztere abermals freiwillig verdunsten. Vermischt man den so erhaltenen Verdunstungsrückstand mit wenig Wasser, so scheidet sich das Nitroglycerin als ein öliges Liquidum ab.

Zur Erkennung des Nitroglycerins mische man eine Spur desselben mit einem Tropfen Anilin und füge ebenso viel concentrirte Schwefelsäure zu. Bei Gegenwart von Nitroglycerin tritt eine purpurrothe, auf Zusatz von Wasser grüne Färbung ein. Ist die Menge desselben etwas beträchtlicher, so macht sich unter diesen Bedingungen eine schwarzrothe Färbung und eine schwache Verpuffung bemerkbar. Brucinlösung veranlasst unter den gleichen Bedingungen eine intensive Rothfärbung. Da indessen salpetersaure und salpetrigsaure Salze, sowie andere Nitrokörper die gleichen Reactionen liefern, so suche man das Nitroglycerin noch durch seine explosiven Eigenschaften zu kennzeichnen. Man sauge zu diesem Zwecke eine Spur davon in ein sehr feines Capillarrohr und erhitze den Inhalt in der Flamme; hierdurch wird alsdann eine mehr oder minder starke Detonation herbeigeführt.

Ueber die Salpetersäureäther des Mannits und Dulcits s. S. 194 u. 195.

ε. Aether der Phosphorsäuren.

Die dreibasische Phosphorsäure: $PO(OH)^3$, bildet entsprechend ihren Salzen drei Reihen von Aethern, von denen nur die Aethylverbindungen:

$PO\begin{cases}(OH)^2\\O.C^2H^5\end{cases}$	$PO\begin{cases}OH\\(O.C^2H^5)^2\end{cases}$	$PO(O.C^2H^5)^3$
Monoäthylphosphors.	Diäthylphosphors.	Triäthylphosphat

näher bekannt sind. Die Monäthyl- und die Diäthylphosphorsäure, welche beim Zusammenbringen von absolutem Aethylalkohol mit syrupförmiger Phosphorsäure entstehen, bilden syrupförmige, nicht destillirbare, stark sauer reagirende Flüssigkeiten, welche den Charakter von ein- bezüglich zweibasischen Säuren besitzen.

Das Triäthylphosphat oder der Phosphorsäure-Aethyläther ist eine farblose, neutrale, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssig-

keit, welche bei 215° C. siedet. Derselbe entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid: $POCl^3$, auf Natriumäthylat: $C^2H^5.ONa$, oder von Jodäthyl: C^2H^5J, auf phosphorsaures Silber: $PO(OAg)^3$.

Auch von der phosphorigen Säure: $PO\begin{cases}H\\(OH)^2\end{cases}$, leitet sich eine monäthylphosphorige Säure: $PO\begin{cases}H\\OH\\O.C^2H^5\end{cases}$, und eine diäthylphosphorige Säure: $PO\begin{cases}H\\(O.C^2H^5)^2\end{cases}$ ab; ferner ist auch eine Triäthylverbindung: $P(O.C^2H^5)^3$, bekannt (Siedep. 191° C.), welche sich von einer im freien Zustande bisher unbekannten phosphorigen Säure: $P(OH)^3$, ableitet. Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid: PCl^3, auf Natriumäthylat: $C^2H^5.ONa$.

Die Aether der Arsensäure und der arsenigen Säure entsprechen im Allgemeinen denen der Phosphorsäuren.

ζ. Aether der Borsäure.

Die der dreibasischen Borsäure: $B(OH)^3$, entsprechenden Borsäureäther: $B(O.C^nH^{2n+1})^3$, entstehen als farblose, destillirbare, neutrale Flüssigkeiten bei der Einwirkung von Bortrichlorid auf die betreffenden Alkohole oder beim Erhitzen der letzteren mit Borsäureanhydrid. In letzterem Falle entstehen jedoch auch stets Aether der einbasischen Borsäure: $BO(OH)$.

Der Borsäure-Methyläther: $B(O.CH^3)^3$, siedet bei 65° C.; der Borsäure-Aethyläther: $B(O.C^2H^5)^3$, bei 120° C.; der Borsäure-Isoamyläther: $B(O.C^5H^{11})^3$ bei 255° C.

η. Aether der Kohlensäure.

Während die Kohlensäure in ihren Salzen stets als eine zweibasische Säure auftritt, bildet sie mit den einatomigen Alkoholen Aether, in welchen sie, entsprechend der Kieselsäure: $Si(OH)^4$, die Rolle einer vierbasischen Säure: $C(OH)^4$, spielt. Letztere Verbindungen, die Aether der sogenannten Orthokohlensäure, entstehen bei der Einwirkung von Chlorpikrin: $CCl^3(NO^2)$, auf Natriumalkylate, z. B.:

$$CCl^3(NO^2) + 4\,C^2H^5.ONa = C(O.C^2H^5)^4 + 3\,NaCl + NaNO^2.$$

Der nach vorstehender Gleichung gebildete Orthokohlensäure-Aethyläther: $C(O.C^2H^5)^4$, siedet bei 158 bis 159° C.

Die den neutralen Salzen der Kohlensäure entsprechenden Aether: $CO(O.C^nH^{2n+1})^2$, entstehen durch Umsetzung von kohlensaurem Silber mit den Jodverbindungen einatomiger Alkoholradicale.

Der Kohlensäure-Methyläther siedet bei 22° C.; der Kohlensäure-Aethyläther: $CO(O.C^2H^5)^2$, bei 126° C.; der Kohlensäure-Isoamyläther: $CO(O.C^5H^{11})^2$, bei 225° C.

Die den sauren kohlensauren Salzen entsprechenden sauren Kohlensäureäther: $CO\begin{cases}OH\\O.C^nH^{2n+1}\end{cases}$, sind im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber in Gestalt ihrer Metallsalze. Letztere entstehen meist als schuppige, seiden-

glänzende Krystalle beim Einleiten von Kohlensäureanhydrid in die alkoholischen Lösungen der Metallalkylate, z. B.:

$$CO^2 + C^2H^5.ONa = CO\begin{cases}O\,Na\\O.C^2H^5\end{cases}.$$

Die Aether der Chlorkohlensäure: $CO\begin{cases}Cl\\O.R^1\end{cases}$ (R^1 = einwerthiges Alkoholradical), entstehen als in Wasser nicht lösliche, stechend riechende, destillirbare Flüssigkeiten bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, auf einatomige Alkohole, z. B.:

$$COCl^2 + C^2H^5.OH = CO\begin{cases}Cl\\O.C^2H^5\end{cases} + HCl.$$

Der Chlorkohlensäure-Methyläther: $CO\begin{cases}Cl\\O.CH^3\end{cases}$, siedet bei 66 bis 67° C.; der Chlorkohlensäure-Aethyläther: $CO\begin{cases}Cl\\O.C^2H^5\end{cases}$, bei 94° C.

Die Aether der Thiokohlensäure oder der Sulfocarbonsäure: $CS(S.R^1)^2$ (R^1 = einwerthiges Alkoholradical), sind gelbliche, destillirbare, unangenehm riechende, ölige Flüssigkeiten. Dieselben entstehen bei der Einwirkung der Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale auf die Salze der Thiokohlensäure, z. B.:

$$2\,C^2H^5J + K^2CS^3 = CS(S.C^2H^5)^2 + 2\,KJ.$$

In der Mitte zwischen den ätherartigen Verbindungen der Kohlensäure und der Thiokohlensäure stehen bezüglich ihrer Zusammensetzung die Aether der im freien Zustande nicht bekannten Oxythiokohlensäure: $CS\begin{cases}OH\\SH\end{cases}$. Von letzteren Verbindungen ist das Kaliumsalz der Aethyloxythiokohlensäure oder das xanthogensaure Kalium: $CS\begin{cases}O.C^2H^5\\SK\end{cases}$, von praktischem Interesse.

Xanthogensaures Kalium: $CS\begin{cases}O.C^2H^5\\SK\end{cases}$.

Kalium xanthogenicum, Kaliumxanthogenat, äthyloxythiokohlensaures Kalium.

Darstellung. Eine Lösung von 10 Thln. geschmolzenen Aetzkalis in 30 Thln. absoluten Alkohols werde mit 15 Thln. Schwefelkohlenstoff gemischt und alsdann einige Zeit an einen kühlen Ort bei Seite gestellt. Die gebildeten Krystalle:

CS^2	+	KOH	+	$C^2H^5.OH$	=	$CS\begin{cases}O.C^2H^5\\SK\end{cases}$	+	H^2O
Schwefel-kohlenstoff (76)		Kalium-hydroxyd (56)		Aethylalkohol (46)		Xanthogens. Kalium (160)		Wasser

sammle man auf einem Filter, wasche sie nach dem vollständigen Abtropfen mit etwas Aether, presse sie zwischen Fliesspapier und trockne sie bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von Aether oder durch freiwilliges Verdunsten im Vacuum eine weitere Krystallabscheidung herbeigeführt werden.

Eigenschaften. Das xanthogensaure Kalium bildet farblose oder schwach gelbliche, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, gar nicht in Aether lösen. Bei der Aufbewahrung an der Luft, noch mehr in Berührung mit Luft und Wasser, erleidet es unter Gelbfärbung eine theilweise Zersetzung. Letztere findet vollständig statt, wenn man das Salz mit wenig Wasser auf 80 bis 90° C. erwärmt, indem es hierbei in Aethylalkohol: $C^2H^5.OH$, sulfocarbonsaures Kalium: K^2CS^3, Schwefelwasserstoff und Kohlensäureanhydrid zerfällt. Die wässerige Lösung des xanthogensauren Kaliums liefert mit den Salzen der Schwermetalle unlösliche, aus den Metallsalzen der Xanthogensäure bestehende Niederschläge. Kupferoxydsalze veranlassen zunächst die Bildung eines braunschwarzen Niederschlages von xanthogensaurem Kupferoxyd, der sich jedoch sogleich in schön gelbe Flocken des Kupferoxydulsalzes verwandelt. In einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul ruft das xanthogensaure Kalium einen rothbraunen Niederschlag hervor.

Vorstehende Reactionen dienen nicht allein zur scharfen Erkennung des xanthogensauren Kaliums, sondern können auch zum Nachweise kleiner Mengen Schwefelkohlenstoffs Verwendung finden. Zu letzterem Zwecke mische man die auf Schwefelkohlenstoff zu prüfende Flüssigkeit mit dem 3- bis 4fachen Volumen einer concentrirten Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol, schüttle diese Mischung einige Zeit, setze alsdann ein gleiches Volumen Aether zu und lasse das Gemisch einige Zeit an einem kühlen Orte stehen. Die bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle von xanthogensaurem Kalium sind alsdann, wie oben erörtert, als solche zu charakterisiren.

Die Prüfung auf Schwefelkohlenstoff kann auch in der Weise zur Ausführung gelangen, dass man obige Lösung in alkoholischer Kalilauge mit Essigsäure schwach ansäuert und ihr alsdann direct einige Tropfen Kupfersulfatlösung zufügt. (Vergl. auch I., anorg. Thl., S. 347, sowie Senföl.)

Starke Mineralsäuren scheiden aus dem xanthogensauren Kalium die freie Xanthogensäure: $CS\begin{cases}O.C^2H^5\\SH\end{cases}$, als ein farbloses, sauer reagirendes Oel ab, welches schon bei 24° C. in Aethylalkohol und Schwefelkohlenstoff zerfällt.

Anwendung. Das reine xanthogensaure Kalium ist als vortreffliches Conservirungsmittel von vegetabilischen und animalischen Stoffen empfohlen worden. Das rohe Salz findet zur Vertilgung der Reblaus (*Phylloxera vastatrix*) Verwendung. Zu dem gleichen Zwecke dient auch das amylxanthogensaure Kalium: $CS\begin{cases}O.C^5H^{11}\\SK\end{cases}$, welches durch Vermischen von 90 Thln. Amylalkohol, 180 Thln. Kalilauge von 1,33 specif. Gewicht und 80 Thln. Schwefelkohlenstoff bereitet wird.

ϑ. Aether der Kieselsäure.

Die Kieselsäureäther: $Si(OR^{I})^{4}$ (R^{I} = einwerthiges Alkoholradical), entstehen beim Zusammentreffen von Siliciumtetrachlorid: $SiCl^{4}$, mit den betreffenden Alkoholen, z. B.:

$$SiCl^{4} + 4C^{2}H^{5}.OH = Si(O.C^{2}H^{5})^{4} + 4HCl.$$

Dieselben bilden farblose, destillirbare, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, welche sich mit letzteren allmälig in einen Alkohol und in durchsichtige, zu einer harten, glasartigen Masse erstarrende, hydratische Kieselsäure zersetzen.

Neben den Aethern der vierbasischen Orthokieselsäure: $Si(OH)^{4}$, bilden sich bei obiger Bereitungsweise auch noch solche der zweibasischen Metakieselsäure: $SiO(OH)^{2}$.

Der Ortho-Kieselsäure-Aethyläther: $Si(O.C^{2}H^{5})^{4}$, siedet bei 165° C.; der Orthokieselsäure-Isoamyläther: $Si(O.C^{5}H^{11})^{4}$, bei 320°; der Metakieselsäure-Aethyläther: $SiO(O.C^{2}H^{5})^{2}$, bei 350° C.

---

2. Aether organischer Säuren.

Die ätherartigen Verbindungen der organischen Säuren haben mit denen der anorganischen Säuren, sowohl bezüglich der Bildungsweise, als auch der Eigenschaften, grosse Aehnlichkeit.

Vermischt man eine organische Säure mit einem Alkohol, so findet bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam und in sehr geringem Maasse eine Einwirkung statt, dagegen tritt bei höherer Temperatur eine solche ein, indem unter Abspaltung von Wasser sich die Bildung eines zusammengesetzten Aethers oder Esters vollzieht, z. B.:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH^{3}-CO.OH} + \underset{\text{Aethylalkohol}}{C^{2}H^{5}.OH} = \underset{\text{Essigsäure-Aethyläther}}{CH^{3}-CO.OC^{2}H^{5}} + \underset{\text{Wasser}}{H^{2}O}$$

Selbst auch unter letzteren Bedingungen ist jedoch die Aetherbildung, ebensowenig wie zwischen den anorganischen Säuren und den Alkoholen (s. S. 447), eine vollständige, denn es bleiben dabei stets beträchtliche Mengen der beiden Componenten unverändert. Das bei dieser Umsetzung entstehende Product ist stets nur ein neutraler, zusammengesetzter Aether, wogegen die im freien Zustande kaum bekannten sauren Aether der organischen Säuren oder die organischen Aethersäuren hierbei nicht gebildet werden.

In reichlicherer Menge werden die zusammengesetzten Aether organischer Säuren gebildet:

1. Bei der Destillation eines Gemisches aus einem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure mit der betreffenden freien Säure oder einem ihrer Salze. Durch Wechselwirkung von Alkohol und Schwefelsäure entsteht hierbei zunächst eine Aetherschwefelsäure, die sich ihrerseits dann mit der vorhandenen organischen Säure oder deren Salze zu einem zusammengesetzten Aether umsetzt, z. B.:

a) $C^2H^5.OH + H^2SO^4 = C^2H^5HSO^4 + H^2O$

Aethylalkohol, Schwefelsäure, Aethylschwefelsäure, Wasser

b) $C^2H^5HSO^4 + CH^3—CO.OH = CH^3—CO.OC^2H^5 + H^2SO^4$

Aethylschwefelsäure, Essigsäure, Essigsäure-Aethyläther, Schwefelsäure

2. Durch Erhitzen der Jodverbindung eines Alkoholradicales mit dem Silbersalze einer organischen Säure, z. B.:

$CH^3—CO.OAg + CH^3J = CH^3—CO.OCH^3 + AgJ$

Essigs. Silber, Jodmethyl, Essigsäure-Methyläther, Jodsilber

3. Durch Einwirkung der Säurechloride auf Alkohole, z. B.:

$CH^3—CO.Cl + C^2H^5.OH = CH^3—CO.OC^2H^5 + HCl$

Acetylchlorid, Aethylalkohol, Essigsäure-Aethyläther, Chlorwasserstoff

4. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein am Rückflusskühler erwärmtes Gemisch von Alkohol und Säure. Dieses Verfahren beruht darauf, dass zunächst die Chlorverbindung des Alkoholradicales, welches in dem angewendeten Alkohol enthalten ist, gebildet wird, und diese ihrerseits dann auf die Säure einwirkt, z. B.:

$C^2H^5.OH + HCl = C^2H^5Cl + H^2O$

Aethylalkohol, Chlorwasserstoff, Chloräthyl, Wasser

$$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,C^2H^5Cl = C^2H^4\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases} + 2\,HCl$$

Bernsteinsäure, Chloräthyl, Bernsteinsäure-Aethyläther, Chlorwasserstoff

Die zusammengesetzten Aether der organischen Säuren bilden, mit Ausnahme der kohlenstoffreicheren, farblose, neutrale, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten von angenehmem Geruche. Sowohl die kohlenstoffärmeren, flüssigen, als auch die kohlenstoffreicheren, festen, krystallinischen Aether organischer Säuren kommen in der Natur fertig gebildet vor, wie z. B. in verschiedenen ätherischen Oelen, in den Wachsarten, in den Fetten etc.

In Wasser lösen sie sich nur wenig oder gar nicht auf, dagegen sind sie in Alkohol, Aether, Chloroform und ätherischen Oelen leicht löslich. Werden die zusammengesetzten Aether mit Wasser erhitzt, so spalten sie sich in Alkohol und Säure. Schneller und vollständiger fin-

det diese Zerlegung — Verseifung — statt beim Erwärmen derselben mit ätzenden Alkalien, besonders in alkoholischer Lösung, z. B.:

$$CH^3—CO.OCH^3 + KOH = CH^3—CO.OK + CH^3.OH$$

Essigsäure-Methyläther — Kaliumhydroxyd — Essigsaures Kalium — Methylalkohol

Bei der Einwirkung von Ammoniak, namentlich in der Wärme, gehen die zusammengesetzten Aether in Säureamide (vergl. S. 444) über, z. B.:

$$CH^3—CO.OC^2H^5 + NH^3 = CH^3—CO.NH^2 + C^2H^5.OH$$

Essigsäure-Aethyläther — Ammoniak — Acetamid — Aethylalkohol

1. Aether einbasischer Säuren und einatomiger Alkohole.

Ameisensäure-Methyläther: $H—CO.OCH^3$, bildet eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 33,4° C. siedet und bei 0° ein specif. Gewicht von 0,933 besitzt.

Ameisensäure-Aethyläther: $H—CO.OC^2H^5$.

Syn.: *Aether formicicus, aether formicus*, Ameisenäther.

Darstellung. Zur Darstellung des reinen Ameisensäure-Aethyläthers übergiesse man in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte (s. Fig. 26 a. S. 252) 70 Thle. trocknen ameisensauren Natriums mit einem erkalteten Gemische aus 60 Thln. Alkohol von 90 Proc. und 100 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Nachdem die Masse 12 Stunden gestanden, destillire man dieselbe im Wasserbade bei mässiger Temperatur und reinige das Destillat, wie unter Essigäther angegeben ist.

Auch durch Erhitzen von Glycerin (2 Thle.), entwässerter Oxalsäure (2 Thle.) und Aethylalkohol (1 Thl.) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben (vergl. Fig. 15 a. S. 109) lässt sich der Ameisensäure-Aethyläther leicht bereiten und nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung durch Destillation gewinnen. Die zur Aetherbildung erforderliche Ameisensäure wird hierbei durch Wechselwirkung zwischen Glycerin und Oxalsäure (vergl. S. 239) gebildet.

Ein alkoholhaltiger, zur Herstellung von künstlichem Rum und Arak unter dem Namen Rumessenz oder Rumäther verwendeter Ameisensäure-Aethyläther wird technisch nach folgendem, von Liebig angegebenem Verfahren bereitet. In eine geräumige, etwa das 10fache der einzutragenden Substanzen fassende, kupferne oder bleierne Destillirblase, welche mit Kühlvorrichtung und Vorlage versehen ist, trage man ein Gemisch aus 100 Thln. grob gepulverten Braunsteins, 45 Thln. Wasser und 30 Thln. Kartoffelstärke ein und füge alsdann ein erkaltetes Gemisch aus 55 Thln. Alkohol von 90 Proc. und 90 Thln. concentrirter Schwefelsäure zu. Nach Verschluss der Destillirblase erhitze man die Masse bis zur beginnenden Destillation, mässige alsdann, zur Verhütung des Uebersteigens des stark schäumenden Gemisches, möglichst die Erhitzung und beginne mit letzterer erst wieder, sobald die erste heftige Reaction vorüber ist und die Destillation nachlässt. Die letzten, meist stark wasserhaltigen An-

theile des Destillates sind von der Hauptmenge desselben zu sondern. Zeigt das auf diese Weise erhaltene Destillat saure Reaction, so schüttle man dasselbe mit etwas gebrannter Magnesia, lasse absetzen und filtrire, oder unterwerfe die Flüssigkeit einer nochmaligen Rectification.

Eigenschaften. Der reine Ameisensäure-Aethyläther ist eine farblose, leicht bewegliche, neutrale Flüssigkeit von angenehmem, rumartigem Geruche. Er siedet bei 55° C. und besitzt bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,915 bis 0,916. In Alkohol und in Aether löst er sich in jeder Menge, in Wasser nur im Verhältnisse von 1 : 10.

Der Ameisensäure-Isoamyläther: $H—CO.OC^5H^{11}$, welcher entsprechend dem Ameisensäure-Aethyläther bereitet wird, ist eine farblose, obstartig riechende, bei 116° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,894 bei 0°.

Essigsäure-Methyläther: $CH^3—CO.OCH^3$, findet sich im rohen Holzgeiste (s. S. 133). Künstlich wird derselbe dargestellt durch Destillation von 15 Thln. wasserfreien essigsauren Natriums mit einem Gemische aus 8 Thln. Methylalkohol und 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure (vergl. Essigäther). Er bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 56° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,956 bei 0°.

Essigsäure-Aethyläther: $C^2H^3(C^2H^5)O^2$ oder $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}$.

(C: 54,55; H: 9,09; O: 36,36.)

Syn.: *Aether aceticus, naphta aceti*, Essigäther, Essignaphta, Aethylacetat.

Geschichtliches. Der Essigsäure-Aethyläther ist zuerst von Graf Lauragais im Jahre 1759 durch Destillation gleicher Theile Weingeist und concentrirter Essigsäure dargestellt worden. Scheele (1782) verbesserte diese Bereitungsweise dadurch, dass er jenem Gemische vor der Destillation noch Schwefelsäure zufügte.

Vorkommen. Der Essigsäure-Aethyläther findet sich in kleiner Menge in einigen französischen Weinen und dem daraus dargestellten Cognac. Er kommt ferner vor in jedem durch Oxydation von Aethylalkohol bereiteten Speiseessig, welcher einige Zeit gelagert hat.

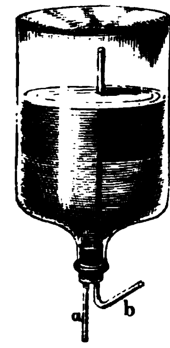
Darstellung. 15 Thle. frisch entwässerten, essigsauren Natriums (vergl. S. 245), entsprechend 25 Thln. krystallisirten Salzes, werden in einer zuvor mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte (vergl. Fig. 26 a. S. 252) mit einem erkalteten Gemische aus 10 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. und 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure übergossen und die Mischung alsdann 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit unterwerfe man die Masse im Wasserbade der Destillation und setze letztere so lange fort, als noch etwas überdestillirt. Die durch Wechselwirkung von Alkohol und Schwefelsäure gebildete Aethylschwefelsäure setzt sich bei dieser Bereitungsweise mit dem essigsauren Natrium um zu Essigäther und saurem schwefelsaurem Natrium:

a) $C^2H^5.OH + H^2SO^4 = C^2H^5HSO^4 + H^2O$
Aethylalkohol (46) Schwefelsäure (98) Aethylschwefelsäure Wasser

b) $CH^3—CO.ONa + C^2H^5HSO^4 = CH^3—CO.OC^2H^5 + NaHSO^4$
Essigs. Natrium (82) Aethylschwefels. Essigsäure-Aethyläther (88) Saures schwefels. Natrium

Das auf diese Weise gewonnene Destillat enthält ausser Essigäther noch wechselnde Mengen von Wasser, Alkohol und freier Essigsäure. Um letztere beiden Verunreinigungen zu entfernen, schüttle man das Destillat 2 bis 3 Mal mit je $\frac{1}{4}$ Volum gesättigter Kochsalzlösung, der etwas kohlensaures Natrium oder gebrannte Magnesia zugesetzt ist. Zu dieser Operation dient entweder ein Scheidetrichter oder eine mit doppelt durchbohrtem Korke versehene Flasche, in welcher zwei Röhren eingepasst sind, von denen die eine den Abfluss der wässerigen Schicht, die andere den Eintritt von Luft ermöglicht (Fig. 34). Der sorgfältig von der Kochsalzlösung getrennte Aether werde alsdann mit zerkleinertem Chlorcalcium einige Zeit geschüttelt, schliesslich hiervon abgegossen und im Wasserbade bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur rectificirt. Die letzten Antheile des Destillats sind zu sondern, da dieselben, namentlich wenn die Temperatur höher als 80° steigt, in Folge der Zersetzung eines kleinen Theiles des Essigäthers, häufig saure Reaction und Alkoholgehalt besitzen.

Fig. 34.



Die theoretische Ausbeute an Essigäther beträgt aus 15 Thln. wasserfreien essigsauren Natriums 16,1 Thle.:

$$C^2H^3NaO^2 : C^2H^3(C^2H^5)O^2 = 15 : x;\ x = 16,1$$
82 88

In *praxi* übersteigt die Ausbeute 15 Thle. nicht.

2. In das heisse Gemisch aus 3 Thln. Alkohol und 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure, welches sich in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte befindet (vergl. oben), trage man 3 Thle. concentrirte Essigsäure (Eisessig) ein und unterwerfe die Masse nach 12stündigem Stehen im Sandbade bei mässiger Temperatur der Destillation. Das aus etwa 4,5 bis 5 Thln. bestehende Destillat werde alsdann, wie oben erörtert, gereinigt.

Bei dieser Bereitungsweise setzt sich die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol gebildete Aethylschwefelsäure direct mit Essigsäure zu Essigsäure-Aethyläther um:

$C^2H^5HSO^4 + CH^3—CO.OH = CH^3—CO.OC^2H^5 + H^2SO^4$
Aethylschwefelsäure Essigsäure Essigsäure-Aethyläther Schwefelsäure

Die Ausbeute an Essigäther wird hierbei etwa 4 Thle. betragen.

Eigenschaften. Der Essigsäure-Aethyläther ist eine farblose, bewegliche, leicht entzündliche, angenehm erfrischend riechende, neutrale Flüssigkeit, welche im verdünnten Zustande einen angenehmen Geschmack besitzt. Er siedet bei 74,3° C. und besitzt ein specif. Gewicht von 0,9105 bei 0° und von 0,906 bei 15° C. Der Siedepunkt des officinellen, etwas Alkohol und häufig auch Wasser enthaltenden Essigäthers liegt bei etwa 76° C. Das specif. Gewicht des letzteren beträgt 0,900 bis 0,904. In

Betreff der Löslichkeitsverhältnisse nähert sich der Essigäther dem Aethyläther. Schüttelt man ihn mit einem gleichen Volum Wasser, so nimmt sowohl das Wasser von dem Aether auf (etwa 5 Vol.-Proc.), als auch umgekehrt der Aether von dem Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 15 Thle. Wasser 1 Thl. Essigäther und 25 Thle. Essigäther 1 Thl. Wasser.

In Berührung mit Luft nimmt der Essigäther, namentlich in etwas wasserhaltigem Zustande, leicht saure Reaction an, in Folge einer Spaltung in Essigsäure und Aethylalkohol. Letztere Zersetzung tritt noch schneller ein beim Auflösen desselben in Wasser oder beim Erwärmen mit ätzenden Alkalien.

Oxydirende Agentien führen den Essigäther in Essigsäure und Acetaldehyd über. Chlor wirkt schon in der Kälte, besonders im Sonnenlichte, heftig auf ihn ein, unter Bildung verschiedener Substitutionsproducte. Brom vereinigt sich mit dem Essigäther unter Wärmeentwickelung zu einer flüssigen Doppelverbindung: $[CH^3—CO.OC^2H^5 + Br^2]$, welche beim Erhitzen in Bromäthyl und Dibromessigsäure zerlegt wird. Concentrirte starke Säuren, z. B. Salpetersäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure, zerlegen den Essigäther unter Abspaltung von Essigsäure und Bildung der entsprechenden Aethylverbindungen.

Durch Erwärmen mit Ammoniak, besonders in alkoholischer Lösung, geht der Essigäther unter Abspaltung von Aethylalkohol in Acetamid: $CH^3—CO.NH^2$ (vergl. S. 269), über:

$$CH^3—CO.OC^2H^5 + NH^3 = CH^3—CO.NH^2 + C^2H^5.OH.$$

Trägt man in wasser- und alkoholfreien Essigäther metallisches Natrium ein, so löst sich dasselbe unter starker Erwärmung, jedoch nur spärlicher Wasserstoffentwickelung darin auf, indem neben Natriumäthylat Natriumacetessigäther gebildet wird:

$$\underset{\text{Essigsäure-Aethyläther}}{3\,CH^3—CO.OC^2H^5} + \underset{\text{Natrium}}{4\,Na} = \underset{\text{Natriumäthylat}}{3\,C^2H^5.ONa}$$
$$+ \underset{\text{Natriumacetessigäther}}{CH^3—CO.CHNa—CO.OC^2H^5}$$

Durch Behandlung des bei obiger Reaction entstehenden Natriumacetessigäthers mit Säuren lässt sich in demselben das Natrium durch Wasserstoff ersetzen und so der Aethyläther der im freien Zustande nicht bekannten Acetylessigsäure oder Aethyldiacetsäure:

$$CH^3—CO.CH^2—CO.OH,$$

gewinnen.

Der Acetylessigäther, d. h. Essigäther, in dem ein Atom Wasserstoff durch Acetyl: $CH^3—CO$, ersetzt ist, oder der Acetessigäther:

$$CH^3—CO.CH^2—CO.OC^2H^5,$$

welcher sich zuweilen in kleiner Menge im Harn findet, ist eine farblose, grasartig riechende Flüssigkeit, die bei 182° C. siedet und bei + 5° C. ein specif. Gewicht von 1,03 besitzt. Durch Erhitzen auf 200 bis 230° C. zerfällt derselbe in Essigsäure-Aethyläther und in die bei 108° C. schmelzende, in Nadeln

krystallisirende Dehydracetsäure: $C^8H^8O^4$. Eisenchloridlösung färbt den Acetessigäther intensiv blutroth.

Leitet man den Essigsäure-Aethyläther durch ein zu mässiger Rothgluth erhitztes Rohr, so zerfällt er im Wesentlichen in Essigsäure und in Aethylen:

$$CH^3—CO.OC^2H^5 = CH^3—CO.OH + C^2H^4$$

Anwendung. Der Essigäther dient zu arzneilichen Zwecken, sowie als Zusatz zu Fruchtsäften, Fruchtessenzen, Speiseessig etc.

Prüfung. Die Reinheit des Essigäthers ergiebt sich zunächst durch die Farblosigkeit, den angenehm erfrischenden Geruch, die vollständige Flüchtigkeit und das specif. Gewicht: 0,900 bis 0,904.

Neutrale Reaction. Empfindliches blaues Lackmuspapier werde beim Eintauchen in den zu prüfenden Essigäther nicht geröthet, ebensowenig trete eine Röthung ein, wenn ein Tropfen des Essigäthers auf dem Reagenspapiere verdunstet.

Löslichkeit. Schüttelt man in einem graduirten Röhrchen (vergl. Fig. 22 a. S. 206) gleiche Volume Wasser und Essigäther, so finde nur eine Volumsvermehrung der wässerigen Schicht um $^1/_{10}$ statt. Die Löslichkeit des Aethers in Wasser ist eine um so höhere, je beträchtlicher der Alkoholgehalt desselben ist.

Nach Mohr lösen 100 Vol.-Thle. Wasser an

reinem Essigäther	4 bis 5	Volume,
mit 4 Proc. Alkoholgehalt	9	„
„ 6 „ „	11	„
„ 11 „ „	13 bis 14	„
„ 16 „ „	18	„
„ 20 „ „	21 bis 22	„
„ $33^1/_3$ „ „	36	„

Der Essigäther werde in kleinen, vollständig gefüllten Flaschen, geschützt vor Licht, an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Der Essigsäure-Propyläther: $CH^3—CO.OC^3H^7$, siedet bei 102° C. und besitzt bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,895. Der Essigsäure-Isopropyläther: $CH^3—CO.OC^3H^7$, siedet bei 92° C.

Der Essigsäure-Isobutyläther: $CH^3—CO.OC^4H^9$, ist ein nach Ananas riechendes, bei 116° C. siedendes Liquidum vom specif. Gewichte 0,8845 bei 16° C.

Essigsäure-Isoamyläther: $CH^3—CO.OC^5H^{11}$.

Syn.: *Amylum aceticum, aether amylo-aceticus*, Amylacetat.

Darstellung. In das noch heisse Gemisch aus 1 Thle. reinen Gährungsamylalkohols und 1 Thle. concentrirter Schwefelsäure, welches sich in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte befindet, trage man 1 Thl. Eisessig ein, erwärme die Mischung einige Zeit gelinde im Wasserbade und unterwerfe sie alsdann nach 12stündigem Stehen der Destillation im Sandbade. Die Reinigung des auf diese Weise gewonnenen Destillates werde in gleicher Weise bewirkt, wie die des Essigsäure-Aethyläthers.

Der Essigsäure-Isoamyläther bildet eine farblose, bewegliche, neutrale, angenehm nach Birnen riechende und im verdünnten Zustande auch schmeckende Flüssigkeit, welche bei 138° C. siedet und bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,875 besitzt.

Wegen seines angenehmen, birnartigen Geruches und Geschmackes findet der Essigsäure-Amyläther unter dem Namen „Birnöl, *pear-oil*" Anwendung als Zusatz zu Confitüren, Fruchtessenzen etc.

Essigsäure-Hexyläther: $CH^3—CO.OC^6H^{13}$, mit normaler Hexylgruppe, findet sich als ein obstartig riechendes Liquidum im ätherischen Oele von *Heracleum spondylium*. Er siedet bei 168 bis 169° C. und hat bei 17,5° ein specif. Gewicht von 0,889.

Essigsäure-Octyläther: $CH^3—CO.OC^8H^{17}$, mit normaler Octylgruppe, kommt als eine angenehm riechende Flüssigkeit vor in dem ätherischen Oele von *Heracleum giganteum* und *Heracleum spondylium*. Er siedet bei 206 bis 208° C. und besitzt ein specif. Gewicht von 0,8717.

Die Aether der Propionsäure werden entsprechend denen der Essigsäure dargestellt. Der Propionsäure-Aethyläther: $C^2H^5—CO.OC^2H^5$, siedet bei 98,8° C.

Buttersäure-Methyläther: $C^3H^7—CO.OCH^3$, ist eine nach Reinetten riechende, bei 101° C. siedende Flüssigkeit, welche entsprechend dem Buttersäure-Aethyläther dargestellt wird.

Buttersäure-Aethyläther: $C^3H^7—CO.OC^2H^5$.

Syn.: *Aether butyricus*, Aethylbutyrat, Ananasäther.

Darstellung. 8 Thle. normaler Buttersäure werden in 5 Thln. Aethylalkohol gelöst und die Lösung mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure versetzt. Nachdem das Gemisch einige Zeit auf etwa 80° C. erwärmt und einen Tag bei Seite gestellt worden, giesse man dasselbe in kaltes Wasser, trenne die sich abscheidende Aetherschicht mittelst eines Scheidetrichters, wasche sie mit verdünnter Sodalösung und rectificire den Aether, nachdem er mit Chlorcalcium entwässert ist.

Eigenschaften. Der Buttersäure-Aethyläther ist eine farblose, neutrale, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche im verdünnten Zustande einen ananasartigen Geruch und Geschmack besitzt. Er siedet bei 121° C. und besitzt bei 18° C. ein specif. Gewicht von 0,900.

Der Buttersäure-Aethyläther dient im mit Alkohol verdünnten Zustande (1 : 10) als Ananasessenz (*pine-apple-oil*) zum Aromatisiren von Confitüren, Liqueuren, Limonaden, Rum etc.

Der Buttersäure-Hexyläther und der Buttersäure-Octyläther finden sich in den ätherischen Oelen der Heracleumarten (s. S. 178 u. 179).

Isovaleriansäure-Aethyläther: $C^4H^9—CO.OC^2H^5$.

Syn.: *Aether valerianicus*, Aethylvalerianat.

Darstellung. Die Lösung von 2 Thln. Baldriansäure in 1 Thle. Aethylalkohol werde mit 1 Thle. concentrirter Schwefelsäure versetzt und das Gemisch entsprechend dem Buttersäure-Aethyläther (s. oben) behandelt. An Stelle von reiner Baldriansäure kann auch entwässertes valeriansaures Natrium Verwendung finden, indem man 10 Thle. dieses Salzes mit einem Gemische aus 5 Thln. Aethylalkohol und 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure der Destillation unterwirft (vergl. Essigäther).

Eigenschaften. Der Valeriansäure-Aethyläther ist eine farblose, neutrale, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von äpfelartigem Geruche. Er siedet bei 134,5° C. und besitzt bei 18° C. ein specif. Gewicht von 0,866.

Die alkoholische Lösung des Valeriansäure-Aethyläthers dient zum Aromatisiren von Confitüren und Getränken.

Isovaleriansäure-Isoamyläther: $C^4H^9—CO.OC^5H^{11}$.

Amylvalerianat.

Dieser Aether wird als Nebenproduct gewonnen bei der Darstellung der Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol (s. S. 311). Derselbe wird ferner erhalten durch Destillation von 12 Thln. entwässerten valeriansauren Natriums mit einem Gemische aus 8 Thln. Gährungsamylalkohol und 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure (vergl. Essigäther).

Der Isovaleriansäure-Isoamyläther ist eine farblose, angenehm nach Aepfeln riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei 188° C. siedet. Derselbe findet unter dem Namen „Aepfelöl, *apple-oil*“ Verwendung zum Aromatisiren von Confitüren, Getränken etc.

Die zusammengesetzten Aether der kohlenstoffreicheren Fettsäuren werden meist dargestellt durch Lösen der Säure in dem betreffenden Alkohole, Sättigen der im Wasserbade erhitzten Lösung mit Salzsäuregas und Abscheiden des gebildeten Aethers durch Zusatz von Wasser. Die zusammengesetzten Aether mit hohem Moleculargewichte sind feste, nicht unzersetzt destillirbare, krystallisirbare Körper.

Der Capronsäure-Aethyläther: $C^5H^{11}—CO.OC^2H^5$, siedet bei 166 bis 167° C.; der Oenanthylsäure-Aethyläther: $C^6H^{13}—CO.OC^2H^5$, bei 187 bis 188° C.; der Caprylsäure-Aethyläther: $C^7H^{15}—CO.OC^2H^5$, bei 208° C.; der Pelargonsäure-Aethyläther: $C^8H^{17}—CO.OC^2H^5$, bei 227 bis 228° C.; der Caprinsäure-Aethyläther: $C^9H^{19}—CO.OC^2H^5$, bei 244° C.; der Laurinsäure-Aethyläther bei 264° C.; der Myristinsäure-Aethyläther: $C^{13}H^{27}—CO.OC^2H^5$, ist eine leicht schmelzende, krystallinische Masse; der Palmitinsäure-Aethyläther: $C^{15}H^{31}—CO.OC^2H^5$, schmilzt bei 24,2° C.; der Stearinsäure-Aethyläther: $C^{17}H^{35}—CO.OC^2H^5$, bei

33,7° C.; der Arachinsäure-Aethyläther: $C^{19}H^{39}$—CO.OC^{2}H^{5}, bei 52,5° C.; der Cerotinsäure-Aethyläther: $C^{26}H^{53}$—CO.OC^{2}H^{5}, bei 60° C.; der Melissinsäure-Aethyläther: $C^{29}H^{59}$—CO.OC^{2}H^{5}, bei 73° C.

Die kohlenstoffreichsten Glieder der zusammengesetzten Aether der Fettsäuren mit einwerthigen Alkoholradicalen bilden die Hauptbestandtheile des Wallrathes und der Wachsarten.

Wallrath.

Syn.: *Cetaceum*, *Spermaceti*.

Der Wallrath findet sich in dem Oele, welches die muldenförmigen Vertiefungen der Schädelknochen verschiedener wallfischartiger Thiere, besonders des Pottwalls oder Cachelot, *Physeter macrocephalus*, anfüllt. Der Inhalt dieser Vertiefungen besteht beim lebenden Thiere aus einer öligen Flüssigkeit, welche sich nach dem Tode beim Erkalten in einen festen Antheil, den Wallrath, und in einen flüssigen, das Wallrathöl, scheidet. Von dem anhaftenden Oele wird der Wallrath durch Coliren, Pressen, Erwärmen mit verdünnter Aetzlauge und Umschmelzen befreit.

Der Wallrath bildet eine weisse, perlmutterglänzende, sich talkartig anfühlende, blättrig-krystallinische, geruchlose, neutrale Masse von mildem, etwas fadem Geschmacke. Nach dem Besprengen mit starkem Alkohol lässt er sich leicht pulvern. Die Handelswaare schmilzt zwischen 48 und 54° C.; das durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol gereinigte Product bei 54,5° C. Angezündet, brennt der Wallrath mit hellleuchtender Flamme. Das specif. Gewicht desselben beträgt 0,945. In kleinen Mengen lässt er sich ohne Zersetzung destilliren, bei raschem Erhitzen entsteht dagegen ein farbloses, Ceten: $C^{16}H^{32}$, enthaltendes Oel. In Wasser ist der Wallrath unlöslich; in kochendem Alkohol löst er sich im Verhältnisse von etwa 1 : 10, leichter noch wird er von Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff gelöst.

Den Hauptbestandtheil des Wallrathes bildet der in dünnen, glänzenden Blättchen krystallisirende, bei 53,5° C. schmelzende Palmitinsäure-Cetyläther: $C^{15}H^{31}$—CO.OC^{16}H^{33}, dem geringe Mengen der zusammengesetzten Aether der Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure vermuthlich mit den Radicalen der jenen drei Säuren entsprechenden einatomigen Alkohole Lethal: $C^{12}H^{25}$.OH, Methal: $C^{14}H^{29}$.OH und Stethal: $C^{18}H^{37}$.OH, beigemischt sind.

Wässerige Kalilauge greift den Wallrath nur langsam an; alkoholische Kalilauge zerlegt ihn in der Wärme im Wesentlichen in Cetylalkohol und palmitinsaures Kalium (vergl. S. 180).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Wallrathes ergiebt sich durch die im Vorstehenden erörterten Eigenschaften. Er sei nicht gefärbt, besitze keinen ranzigen Geruch, zeige blättriges Gefüge, habe Perlmutterglanz und röthe mit Weingeist befeuchtetes Lackmuspapier nicht. Sein Schmelzpunkt liege zwischen

48 und 54° C.; das specif. Gewicht desselben betrage 0,940 bis 0,950 (über die Bestimmung des Schmelzpunktes und des specif. Gewichtes s. unter Wachs).

Anwendung. Der Wallrath dient als Zusatz zu Salben und Ceraten, sowie als Material zur Herstellung von Kerzen — Wallrathkerzen —.

Bienenwachs.

a. Gelbes Wachs, *Cera flava, cera citrina.*

Das Bienenwachs wird von den geschlechtslosen Bienen, und zwar hauptsächlich von den jüngeren Arbeitsbienen (*Apis mellifica*) vermittelst besonderer Drüsenorgane als das Verdauungsproduct des gesammelten Honigs an den Ringen des Hinterleibes in Form von dünnen Blättchen oder Häutchen abgesondert. Das an dieser Stelle abgesonderte Wachs wird alsdann von den Bienen mit der Zunge aufgenommen und daraus mittelst der Kiefer die sechseckigen, zur Aufnahme der Brut und des Honigs bestimmten Zellen geformt.

Behufs Gewinnung des Wachses befreit man die zu Tafeln vereinigten Wachszellen (Waben) durch gelindes Erwärmen, meist unter gleichzeitiger Anwendung von Centrifugalmaschinen, von Honig, reinigt die zurückbleibende Wachsmasse durch Pressen sowie Schmelzen in heissem Wasser von noch anhängendem Honig und anderen Unreinigkeiten und giesst schliesslich die geschmolzene und geklärte Masse in flache Gefässe aus.

Das naturelle Bienenwachs bildet eine gelb gefärbte, durchscheinende, in der Wärme der Hand erweichende, auf dem Bruche körnige Masse von angenehm-honigartigem Geruche und sehr schwachem, etwas balsamischem Geschmacke. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 63 und 64° C.; sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,960 und 0,970 bei 15° C. Bei der trocknen Destillation liefert das Wachs eine butterartig erstarrende Masse, das sogenannte Wachsöl, *Oleum Cerae*, welches im Wesentlichen aus einem Gemische von Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^{2}$, und Melen: $C^{30}H^{62}$, mit öligen Zersetzungsproducten des Wachses besteht. Ein Acroleïngeruch tritt bei der Wachsdestillation nicht auf. Angezündet, brennt das Wachs mit leuchtender Flamme.

In Wasser und in kaltem Alkohol ist das Wachs unlöslich. Siedender Alkohol nimmt davon etwa 20 Proc. auf: Cerin —, während etwa 80 Proc. — das Myricin — ungelöst bleiben. Der in heissem Alkohol lösliche Theil des Bienenwachses, das Cerin, besteht im Wesentlichen aus freier Cerotinsäure: $C^{27}H^{54}O^{2}$, der kleine Mengen einer klebrigen, aromatisch riechenden Substanz, des Ceroleins, und vielleicht noch kohlenstoffreiche Fettsäuren beigemischt sind. Der Hauptbestandtheil des in siedendem Alkohol unlöslichen Wachs-

antheiles, des Myricins, besteht aus Palmitinsäure-Melissyläther: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{30}H^{61}$, dem kleine Quantitäten von Palmitinsäure-Cetyläther: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{16}H^{33}$, Stearinsäure-Melissyläther: $C^{17}H^{35}—CO.OC^{30}H^{61}$, und Stearinsäure-Cetyläther: $C^{17}H^{35}—CO.OC^{16}H^{33}$, beigemengt sind.

In Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Terpentinöl löst sich das Wachs leicht und vollständig auf, wogegen es von Aether und Benzol nur zum Theil gelöst wird.

b. Weisses Wachs, *Cera alba*.

Um das naturelle Bienenwachs von seinem gelben Farbstoffe zu befreien, schmilzt man dasselbe mit Wasser, unter Zusatz von etwas Alaun, um, giesst es in dünne Tafeln aus und setzt letztere so lange dem Einflusse des Sonnenlichtes aus, bis der Farbstoff gebleicht ist. Durch Umschmelzen und abermalige Einwirkung des Sonnenlichtes wird der Bleichprocess alsdann vollendet.

Das gebleichte Wachs besitzt einen etwas höheren Schmelzpunkt — 64 bis 65° C. — und ein etwas höheres specif. Gewicht — 0,970 bis 0,980 —, als das ungebleichte. Um der Brüchigkeit des weissen Wachses zu begegnen, pflegt man demselben eine geringe Menge Talg zuzusetzen.

Prüfung des Bienenwachses.

Die gute Beschaffenheit des Bienenwachses ergiebt sich ausser durch das Aeussere, den Geruch und den Geschmack, durch folgende Merkmale:

Wassergehalt. Das zu prüfende Wachs zeige auf der frischen Bruchfläche keine Wassertröpfchen, sondern erscheine als eine vollkommen gleichartige Masse.

Fremde Beimengungen. In der 10- bis 12fachen Menge Chloroform oder Terpentinöl löse sich das Wachs vollkommen auf zu einer klaren oder doch nur sehr wenig getrübten Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen weder Wassertröpfchen, noch mechanische Verunreinigungen ausscheiden. Auch beim Schmelzen des Wachses in einem Reagensglase mache sich keine derartige Abscheidung bemerkbar.

Fremde Farbstoffe. Kocht man das naturelle Wachs mit Alkohol aus, so nimmt letzterer nur eine blassgelbe Färbung an, sollte der Färbung des Wachses dagegen durch Curcuma oder Gummigutti nachgeholfen sein, so färbt sich der Alkohol mehr oder minder intensiv gelb.

Specif. Gewicht. Das specif. Gewicht des gelben Wachses schwanke zwischen 0,960 und 0,970, das des weissen Wachses zwischen 0,970 und 0,980. Ein Gehalt an Paraffin, an Talg und an Fett würde das specif. Gewicht des Wachses herabdrücken, wogegen ein Gehalt an japanischem Wachs, an Stearinsäure und an Harz dasselbe erhöht. Zur Bestimmung des specif. Gewichtes befreie man zunächst das zu prüfende Wachs von eingeschlossenen Luftblasen

und Spuren von Feuchtigkeit, indem man dasselbe auf einem flachen Uhrglase einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Die nach dem Erkalten losgelöste Wachsscheibe bringe man alsdann in ein Gemisch aus 2 Thln. Wasser und 1 Thle. Alkohol, beseitige die an dem Wachse haftenden Luftblasen durch Reiben mit dem Finger und setze unter Umrühren nach und nach noch so viel Wasser der alkoholischen Flüssigkeit zu, bis die Wachsscheibe bei 15° C. sich in der Mitte der Flüssigkeit schwebend erhält. Das specif. Gewicht der alkoholischen Flüssigkeit, welches hierauf mit einer Senkspindel oder mittelst der Mohr'schen Wage zu ermitteln ist, entspricht alsdann dem des geprüften Wachses.

Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt des gelben Wachses liege zwischen 63 und 64° C., der des weissen Wachses zwischen 64 und 65° C. Ein Zusatz von Paraffin, Talg und japanischem Wachs erniedrigt den Schmelzpunkt, wogegen ein Gehalt an Carnaubawachs, Harz und Stearinsäure denselben erhöht. Um den Schmelzpunkt des Wachses zu ermitteln, verflüssige man eine kleine Menge desselben auf einem Uhrglase, sauge eine Spur davon in ein offenes, capillar ausgezogenes Röhrchen, befestige letzteres an einem Thermometer und bestimme alsdann in einem mit Wasser gefüllten Becherglase den Schmelzpunkt des wieder erstarrten Wachses (vergl. I., anorg. Thl., S. 18 und 19).

Fichtenharz. 5 g des zu prüfenden Wachses erhitze man mit der 4- bis 5fachen Menge roher Salpetersäure (specif. Gewicht 1,32 bis 1,33) in einem Kolben zum Sieden und erhalte die Masse darin eine Minute lang. Hierauf füge man dem Gemische ein gleiches Volum kalten Wassers und alsdann unter Umschwenken so viel Ammoniak zu, dass die Flüssigkeit stark danach riecht. Bei reinem Wachs besitzt die von dem ausgeschiedenen Wachse abgegossene Flüssigkeit nur eine gelbe Farbe, wogegen dieselbe bei Anwesenheit von Fichtenharz, in Folge gebildeter Nitroproducte, mehr oder minder intensiv rothbraun gefärbt erscheint. Zum Vergleiche führe man die gleiche Operation mit einem notorisch reinen Wachse aus.

Stearinsäure, Pflanzenwachs, Talg. Erhitzt man unter Umschwenken reines Wachs mit etwa der 20fachen Menge kalt gesättigter Boraxlösung oder Sodalösung bis zum Aufkochen, so scheidet sich dasselbe in der Ruhe allmälig an der Oberfläche ab, während die darunter befindliche Flüssigkeit klar erscheint. Ist das Wachs dagegen mit Stearinsäure, Pflanzenwachs oder Talg verfälscht, so findet keine oder doch nur eine sehr unvollkommene Abscheidung des Wachses statt, indem die ganze Masse beim Erkalten, in Folge einer Bildung von Seife stark milchig getrübt erscheint, oder gleichmässig dick wird. Zum Vergleiche führe man die gleiche Probe mit reinem Wachse aus.

Paraffin. Ein grösserer Paraffingehalt verändert einestheils die äusseren Eigenschaften des Wachses, indem es letzterem die klebrige Beschaffenheit beim Kneten zwischen den Fingern benimmt und dasselbe sich in Folge dessen mehr oder minder glatt und schlüpfrig anfühlt, anderentheils beeinflussst er den Schmelzpunkt und das specif. Gewicht (vergl. oben).

Zum weiteren Nachweise von Paraffin übergiesse man ein haselnussgrosses Stück des zu prüfenden Wachses in einem geräumigen Becherglase mit der 60- bis 80fachen Menge rauchender Schwefelsäure und erwärme die Mischung auf einer kleinen Flamme, bis dieselbe unter starker Schwärzung lebhaft zu schäumen beginnt. Ist die erste heftige Einwirkung der Schwefelsäure vorüber, so erwärme man die Masse von Neuem gelinde, um hierdurch eine vollständige Zersetzung des Wachses herbeizuführen. Letztere ist vollendet, sobald bei erneuter Erwärmung kein Schäumen der schwarzen Flüssigkeit mehr stattfindet. Das etwa beigemengte Paraffin wird hierbei kaum angegriffen. Nach-

dem die Masse erkaltet ist, verdünne man dieselbe durch vorsichtiges, allmäliges Zusetzen eines gleichen Volums Wasser, füge nach dem abermaligen Erkalten ein halbes Volum Petroleumäther zu, agitire die Masse mit einem Glasstabe und lasse schliesslich den sich schnell wieder abscheidenden Petroleumäther nach dem Abgiessen auf einem Uhrglase verdunsten. Reines Wachs hinterlässt bei dieser Behandlungsweise nur einen leisen, wachsartigen Anflug, wogegen bei paraffin- oder ceresinhaltigem Wachse ein mehr oder minder starker, aus Paraffin, bezüglich Ceresin bestehender Verdampfungsrückstand verbleibt.

Anwendung. Das gelbe und das weisse Wachs dienen zur Herstellung von Kerzen — Wachskerzen —, sowie als Zusatz zu Salben, Ceraten, Pflastern etc.

Pflanzenwachse.

Wachsartige Stoffe, die man mit dem Collectivnamen der Pflanzenwachse zu bezeichnen pflegt, finden sich in dem Pflanzenreiche in grosser Verbreitung und zum Theil in nicht unbeträchtlicher Menge. Derartige Stoffe kommen zum Theil im Innern verschiedener Pflanzentheile vor und können daraus durch Extraction mit Aether gewonnen werden, zum Theil finden sie sich auf der Oberfläche derselben, wie z. B. auf Blättern, Stengeln und besonders häufig auf Früchten. Die Zusammensetzung dieser Wachsarten ist jedoch meist gänzlich unbekannt. Im Nachstehenden mögen daher nur einige dieser Stoffe, welche als Ersatz des Bienenwachses technische Verwendung finden, kurz erwähnt werden.

Chinesisches Wachs, *Cera chinensis*. Diese Wachsart wird durch die Thätigkeit eines Insectes — *Coccus ceriferus* oder *Coccus Pe-la* — an den jungen Trieben des im Süden Chinas einheimischen *Fraxinus chinensis* gebildet. Dasselbe bildet eine weisse, krystallinische, dem Wallrath ähnliche Masse, welche im Wesentlichen aus Cerotinsäure-Ceryläther: $C^{26}H^{53}—CO.OC^{27}H^{55}$, besteht. Es schmilzt bei 82° C.

Das Carnauba-Wachs wird von den jungen Blättern einer brasilianischen Palmenart, *Corypha cerifera* oder *Copernicia cerifera*, auf der Oberfläche ausgeschieden und nach dem Sammeln durch Umschmelzen gereinigt. Dasselbe bildet eine schmutzig-grünliche, brüchige, zerreibliche Masse, welche namentlich im geschmolzenen Zustande einen angenehmen heuartigen Geruch besitzt. Es schmilzt bei 84° C. und hat ein specif. Gewicht von 0,99907. Den Hauptbestandtheil des Carnauba-Wachses bildet der Cerotinsäure-Melissyläther: $C^{26}H^{53}—CO.OC^{30}H^{61}$. Ausser letzterer Verbindung enthält es freie Cerotinsäure: $C^{27}H^{54}O^{2}$, und freie Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^{2}$.

Sehr ähnlich, vielleicht auch identisch mit dem Carnauba-Wachse ist das Palmenwachs, welches aus der Rinde von *Ceroxylon andicola*, einer auf den Cordilleren vorkommenden Palme, durch Abschaben und Auskochen gewonnen wird. Dasselbe schmilzt bei 83 bis 85° C.

In naher Beziehung zu obigen Pflanzenwachsen scheint auch das durch die Thätigkeit eines Insectes erzeugte Andaquies-Wachs, *Cire des Andaquies*, zu stehen, welches von Neu-Granada aus in den Handel gebracht wird. Letzteres schmilzt bei 77° C.

Das Ocubawachs wird in Para, der nördlichsten Provinz Brasiliens, durch Auskochen der geschälten und zerstossenen Fruchtkerne einer Myristicaart gewonnen und als gelbliche oder grünliche, zwischen 36,5 und 50° C. schmelzende Masse in den Handel gebracht.

Ueber das japanische Wachs und das Myrthenwachs s. unter „Fette“.

Aether einbasischer Säuren und zweiatomiger Alkohole.

Die zusammengesetzten Aether einbasischer Säuren mit zweiatomigen Alkoholradicalen zeigen bezüglich ihrer Darstellungsweise und ihrer Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Aethern mit einatomigen Alkoholradicalen.

Erwärmt man einen zweiatomigen Alkohol mit einer einbasischen Säure, so wird in ersterem jedoch zunächst nur ein Atom Wasserstoff durch ein Säureradical ersetzt und auf diese Weise ein sogenannter basischer Ester gebildet (a). Der gleichzeitige Ersatz beider Hydroxylwasserstoffatome durch Säureradical — Bildung neutraler Ester — findet erst statt bei Gegenwart eines Säureüberschusses und bei höherer Temperatur (b), z. B:

a. $$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + CH^3—CO.OH = C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\OH\end{cases} + H^2O$$

b. $$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2\,CH^3—CO.OH = C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{cases} + 2\,H^2O$$

Die Bildung dieser neutralen Ester vollzieht sich auch, wenn Alkylendihaloïde auf die Sibersalze der einbasischen Säuren, am besten bei gleichzeitiger Gegenwart der Säure selbst im freien Zustande, einwirken, z. B.:

$$C^2H^4Br^2 + 2\,CH^3—CO.OAg = C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{cases} + 2\,AgBr$$

Aether einbasischer Säuren und dreiatomiger Alkohole (Glyceride.)

Erhitzt man ein Gemisch aus Glycerin und einer einbasischen Säure C^nH^{2n+1}—CO.OH, so wird unter Abspaltung von Wasser ein Glycerinäther der betreffenden Säure gebildet, indem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome der im Glycerin vorhandenen drei Hydroxylgruppen durch Säureradical ersetzt werden. Dieser Ersatz ist ein um so vollständigerer, je grösser die vorhandene Säuremenge und je höher die bei der Einwirkung obwaltende Temperatur ist. Die auf diese Weise erzeugten zusammengesetzten Aether des Glycerins bezeichnet man als Glyceride. Nach der Art der in diesen Glyceriden enthaltenen Säureradicale bezeichnet man erstere auch als Acetine, Butyrine, Palmitine, Stearine etc., indem man von dem Namen der betreffenden Säure die Endung „säure“ weglässt. Je nachdem in dem Glycerin ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch derartige Säureradicale ersetzt sind, unter-

scheidet man zwischen Mono-, Di- und Tri-Acetin, -Butyrin, -Palmitin, -Stearin etc., z. B.:

$C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ Glycerin, $C^3H^5\begin{cases}O.C^{18}H^{35}O\\OH\\OH\end{cases}$ Monostearin, $C^3H^5\begin{cases}O.C^{18}H^{35}O\\O.C^{18}H^{35}O\\OH\end{cases}$ Distearin, $C^3H^5\begin{cases}O.C^{18}H^{35}O\\O.C^{18}H^{35}O\\O.C^{18}H^{35}O\end{cases}$ Tristearin

Von diesen Glyceriden scheinen nur solche in der Natur vorzukommen, in denen sämmtliche drei Hydroxylwasserstoffatome durch einwerthige Säureradicale ersetzt sind, wogegen solche, in denen nur zwei, bezüglich nur ein Wasserstoffatom durch einwerthige Säureradicale substituirt sind, bisher nur künstlich dargestellt werden konnten. Vorzugsweise weit verbreitet sind in der Natur die Glyceride der Stearinsäure (Tristearin) und der Palmitinsäure (Tripalmitin), welche gemengt mit dem Glyceride der Oelsäure (Trioleïn) die Hauptmasse der pflanzlichen und thierischen Fette ausmachen (s. unten).

Von den Glyceriden der Ameisensäure ist nur ein Monoformin: $C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\O.CHO\end{cases}$, als eine ölige, nur im luftverdünnten Raume destillirbare Flüssigkeit bekannt. Dasselbe bildet sich beim Erhitzen von Glycerin und Oxalsäure auf 190° C. Wasser zersetzt es in Glycerin und Ameisensäure (s. S. 239), wogegen es bei 200° C. in Allylalkohol, Kohlensäureanhydrid und Wasser zerlegt wird.

Ueber die Acetine s. S. 189.

Das Tributyrin: $C^3H^5(O.C^4H^7O)^3$, bildet eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche an feuchter Luft, unter Abscheidung von Buttersäure, leicht eine theilweise Zersetzung erleidet. Das Ranzigwerden der Butter, in welcher das Tributyrin sich findet, ist auf letzteres Verhalten zurückzuführen.

Das Trilaurin: $C^3H^5(O.C^{12}H^{23}O)^3$, (Laurostearin, Laurin) kommt besonders vor in den Früchten der Lorbeeren und dem daraus dargestellten fetten Oele (*Oleum lauri*), ferner in geringerer Menge in der Cocosbutter, im Fette der Pichurimbohnen, in der Kuhbutter und in anderen Fetten. Es wird gewonnen durch Auskochen der Lorbeeren mit siedendem Alkohol. Dasselbe bildet weisse, nadelförmige, lockere Krystalle, welche bei 44,5° C. schmelzen.

Das Trimyristin: $C^3H^5(O.C^{14}H^{27}O)^3$, (Myristin) findet sich neben anderen Glyceriden in der Muskatbutter und kann aus dem in kaltem Alkohol unlöslichen Theile derselben durch Umkrystallisiren aus heissem Aether gewonnen werden. Das Myristin ist eine weisse, seidenglänzende, bei 31° C. schmelzende Krystallmasse.

Das Tripalmitin: $C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3$, (Palmitin) kommt in grösserer oder geringerer Menge in den meisten Fetten vor. Besonders reichlich findet es sich im Palmöl, aus dem es durch Abpressen, Waschen des Pressrückstandes mit Alkohol und Umkrystallisiren des Ungelösten aus heissem Aether gewonnen wird. Künstlich wird es erhalten durch Erhitzen von 1 Thl. Glycerin mit 10 bis 12 Thln. Palmitinsäure auf 270° C. Dasselbe ist eine weisse, krystallinische, selbst in siedendem Alkohol schwer lösliche Masse, welche bei 61 bis 62° C. schmilzt.

Das Tristearin: $C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3$, macht den Hauptbestandtheil der meisten festen Fette aus. Es wird dargestellt aus dem Talg durch mehrmaliges Ausziehen mit kaltem Aether und Umkrystallisiren des Ungelösten aus heissem Aether. Künstlich wird es erhalten durch Erhitzen von Glycerin mit über-

schüssiger Stearinsäure auf 275° C. Dasselbe bildet eine weisse, in kaltem Aether wenig lösliche, krystallinische Masse, welche bei etwa 70° C. schmilzt.

Fette.

Mit dem Namen „Fette“ bezeichnet man Gemenge von chemisch und physikalisch einander sehr ähnlichen Stoffen, welche ihrer chemischen Natur nach aufzufassen sind als neutrale zusammengesetzte Aether des Glycerins mit den Säuren der Fettsäurereihe und der Oelsäurereihe — neutrale Fettsäure- und Oelsäureglyceride —.

Von den Fettsäureglyceriden sind es besonders die der Palmitinsäure (Tripalmitin) und Stearinsäure (Tristearin), von den Oelsäureglyceriden das der Oelsäure selbst (Trioleïn), welche gemengt mit einander die Hauptmasse der Fette ausmachen. Je nach den Mengenverhältnissen, in denen diese drei Hauptbestandtheile der Fette mit einander gemischt sind, ist die Consistenz derselben eine verschiedene. Wie bereits oben erwähnt, schmilzt

Tristearin	Tripalmitin	Trioleïn
$C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3$	$C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3$	$C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3$
bei etwa 70° C.;	bei 61 bis 62° C.;	erstarrt bei — 6° C.,

es werden somit die Fette um so festere Consistenz besitzen, je mehr sie an Tristearin und Tripalmitin enthalten und je weniger in ihnen Trioleïn vorhanden ist, wogegen umgekehrt die flüssigen Fette vorzugsweise aus Trioleïn bestehen. Ausser diesen drei Hauptbestandtheilen der Fette finden sich in denselben noch in geringerer Menge die Glyceride der Buttersäure, der Valeriansäure, der Capronsäure, der Caprylsäure, der Caprinsäure, der Laurinsäure, der Myristinsäure und der Arachinsäure. Einige der fetten Oele enthalten auch noch Glyceride wasserstoffärmerer Säuren, wie z. B. der Leinölsäure, der Ricinölsäure etc.

Werden die Fette mit ätzenden Alkalien, mit Bleioxyd oder mit gespannten Wasserdämpfen erhitzt — verseift —, so liefern sie neben Fettsäuren oder deren Salzen als charakteristisches Spaltungsproduct Glycerin. Als ein weiteres Charakteristicum der Fette ist der stechende, Augen und Respirationsorgane angreifende Acroleïndampf, welchen dieselben in Folge einer Zersetzung des Glycerins entwickeln, wenn sie stark erhitzt werden. Die äusserlich fettähnlichen Körper, wie z. B. der Wallrath und die Wachsarten, liefern bei der Verseifung kein Glycerin, ebenso wenig entwickeln sie einen Geruch nach Acroleïn, wenn sie erhitzt werden.

Vorkommen. Die Fette finden sich sowohl im Pflanzen-, wie auch im Thierreiche in grosser Verbreitung vor. Es giebt wohl kaum eine Pflanze, welche nicht wenigstens Spuren von Fett enthielte. Namentlich sind es die Samen und Früchte gewisser Pflanzenfamilien, wie

z. B. der Cruciferen, der Papaveraceen, der Lineen, der Oleaceen, der Amygdaleen, der Palmen etc., welche reichliche Fettmengen enthalten. Auch gewisse Wurzeln, wie z. B. die von *Aspidium filix mas* und von *Cyperus esculentus* zeichnen sich durch Reichthum an Fett aus. Nicht minder reichlich als im Pflanzenreiche ist das Vorkommen der Fette in dem Organismus der Thiere, indem in allen Geweben und in allen Flüssigkeiten desselben, mit Ausnahme des normalen Harnes, sich Fett in bald grösserer, bald kleinerer Menge findet. Im pflanzlichen Organismus treten die Fette in Gestalt von Tröpfchen oder Kügelchen auf, und zwar theils zerstreut durch die ganze Pflanze, theils angehäuft in gewissen Organen. Im Thierreiche finden sich die Fette, meist eingeschlossen in besonderen Zellen, vorzugsweise im Bindegewebe, im Netz der Bauchhöhle, um die Nieren, unter der Haut etc.

Gewinnung. Die Gewinnung der Fette aus fettreichen Pflanzentheilen geschieht auf mechanischem Wege, indem man dieselben, nach vorhergegangener Zerkleinerung, unter mehr oder minder starkem Drucke auspresst, und zwar häufig unter Anwendung von Wärme und unter Zusatz von Wasser. Aus fettarmen Stoffen extrahirt man das Fett mittelst Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther und destillirt von dem geklärten Extracte alsdann das betreffende Lösungsmittel ab. Um die flüssigen Pflanzenfette von beigemengten Eiweissstoffen etc. zu befreien, behandelt man dieselben, nach dem mechanischen Klären, zuweilen mit 1 bis 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure, welche jene Beimengungen verkohlt, das Fett aber nur wenig angreift. Das derartig behandelte Fett wird alsdann wiederholt mit warmem Wasser geschüttelt und durch Absetzenlassen, bezüglich Filtriren geklärt.

Die Gewinnung der festen thierischen Fette geschieht gewöhnlich durch einfaches Ausschmelzen der zerkleinerten Gewebe, die der flüssigen durch Auspressen mit und ohne Anwendung von Wärme.

Eigenschaften. Je nach den Mischungsverhältnissen und der Natur der die Fette zusammensetzenden Glyceride sind dieselben bei gewöhnlicher Temperatur entweder fest — die Talgarten —, oder halbfest, d. h. von Salbenconsistenz — die Butter- oder Schmalzarten —, oder flüssig — die fetten Oele —. Durch starkes Abkühlen nehmen auch die flüssigen und halbfesten Fette feste, krystallinische Beschaffenheit an. Erwärmt man umgekehrt die festen und halbfesten Fette, so schmelzen sie bei einer meist weit unter 100° C. liegenden Temperatur und verwandeln sich dadurch in ölige Flüssigkeiten. Im flüssigen Zustande durchdringen sie leicht Papier und Zeuge und machen dieselben durchscheinend — verursachen Fettflecke —.

Im ganz reinen und frischen Zustande sind die Fette farb-, geruch- und geschmacklos, sowie von neutraler Reaction. Bewahrt man dieselben jedoch längere Zeit auf, namentlich bei Zutritt der Luft, so erleiden sie allmälig eine eigenthümliche Veränderung, welche man als das Ranzigwerden der Fette bezeichnet. Die geringen Mengen von Verunreini-

gungen, welche die Fette an Eiweissstoffen, Schleim und Geweberesten enthalten, herrührend von den Substanzen, aus denen sie gewonnen wurden, nehmen einestheils leicht Sauerstoff auf, anderentheils bewirken sie eine theilweise Spaltung der Fette in Glycerin und freie Fettsäuren, die ihrerseits dann durch den aufgenommenen Sauerstoff eine Oxydation zu flüchtigen, unangenehm riechenden, sauer reagirenden Stoffen erleiden. In Folge dieser Veränderung nehmen die Fette allmälig eine gelbliche Farbe an und erhalten einen unangehmen Geruch und Geschmack, sowie saure Reaction. Bei vollkommenem Abschluss der Luft findet eine solche Veränderung der Fette nicht statt. Durch Waschen mit verdünnter Sodalösung lässt sich die ranzige Beschaffenheit der Fette wieder beseitigen. Einige der fetten Oele nehmen nur sehr langsam Sauerstoff auf, verdicken sich in Folge dessen und gehen schliesslich in schmierige Massen über — nicht trocknende fette Oele —, andere dagegen verwandeln sich durch Aufnahme von Sauerstoff rasch in feste, firnissartige Massen — trocknende fette Oele —. Im fein vertheilten Zustande absorbiren die meisten fetten Oele den Sauerstoff sogar unter so grosser Wärmeentwickelung, dass nicht selten Selbstentzündung eintritt — freiwillige Entzündung gefetteter Seide, Spinnfasern etc. —

Alle Fette sind specifisch leichter als das Wasser (im Mittel 0,92 bis 0,95) und schwimmen in Folge dessen darauf, ohne sich darin zu lösen. Auch in kaltem Alkohol lösen sich die Fette, mit Ausnahme des Ricinusöles, nur wenig auf, leicht löslich sind sie dagegen in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroleumäther. Schüttelt man die flüssigen Fette mit einer wässerigen Lösung von Gummi, Eiweiss oder anderen Stoffen, die derselben eine schleimige Beschaffenheit ertheilen, so findet eine so feine Vertheilung der Fetttröpfchen statt, dass die Flüssigkeit dadurch das Ansehen einer gleichmässigen Milch erhält — Emulsionen —.

Die Fette sind nicht flüchtig. Werden sie erhitzt, so gelangen sie gegen 300° C. unter Zersetzung zum Sieden und liefern neben anderen Producten Acroleïn (vergl. oben). An und für sich brennen die Fette nur schwierig, mit Docht aber mit hellleuchtender Flamme.

---

a. Thierische Fette.

Rindertalg.

Syn.: *Sebum bovinum*, *sevum bovinum*.

Die namentlich in der Bauchhöhle des Rindes vorkommende Talgmasse wird durch Ausschmelzen bei mässiger Temperatur von dem Zell-

gewebe getrennt und nach dem vollständigen Entweichen des Wassers — sobald die vom Spatel abfallenden Tropfen vollkommen wasserhell und durchsichtig sind — in Formen gegossen. Bei dem Grossbetriebe sucht man häufig durch Zusatz von etwa 1 Proc. concentrirter Schwefelsäure, die man zuvor mit Wasser verdünnt, eine noch vollständigere Beseitigung der Gewebereste zu erzielen.

Der Rindertalg bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, weissliche oder gelblich weisse Masse von eigenthümlichem, sehr schwachem Geruche und mildem Fettgeschmacke. Derselbe besteht etwa zu $^3/_4$ aus festem Fette: Tristearin und Tripalmitin, und zu $^1/_4$ aus flüssigem Fette: Trioleïn und einer geringen Menge des Glycerides einer anderen, vielleicht ebenfalls der Oelsäurereihe angehörenden flüssigen Säure von niedrigerem Atomgewichte. Das specif. Gewicht des Rindertalgs beträgt etwa 0,930. Sein Schmelzpunkt schwankt nach der Art der Ernährung der betreffenden Thiere, meist zwischen 40 und 45° C.

Schöpsentalg.

Syn.: *Sebum ovillum*, *sevum ovillum*, Hammeltalg, Unschlitt.

Der durch Ausschmelzen der in der Bauchhöhle des Schafes vorkommenden Talgmasse gewonnene Schöpsentalg ist in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften dem Rindertalg sehr ähnlich. Er ist etwas weisser und härter als letzterer, besitzt in Folge eines etwas grösseren Gehaltes an Tristearin einen etwas höheren Schmelzpunkt: 45 bis 50° C., und zeigt einen eigenthümlichen, von dem des Rindertalges verschiedenen Geruch.

Sowohl der Rindertalg, als auch der Schöpsentalg findet arzneiliche Anwendung. Er dient ferner als Zusatz zu Speisen, sowie als Material zur Herstellung der Stearinkerzen (s. S. 323), der Talgseife, der Talglichte etc.

Der Talg sei von möglichst weisser Farbe, besitze keinen ranzigen Geruch und Geschmack, röthe blaues, zuvor mit Alkohol befeuchtetes Lackmuspapier nicht und löse sich in der 2 bis 3 fachen Gewichtsmenge Petroleumäther zu einer klaren Flüssigkeit auf.

Der Hirschtalg, *Sebum cervinum*, gleicht im Wesentlichen dem Rindertalge; der Ziegentalg, *Sebum hircinum*, dem Schöpsentalge, von dem er sich nur durch den stärker entwickelten Bocksgeruch (Hircin) unterscheidet.

Rindermark.

Syn.: *Medulla bovina*, *medulla ossium bovis*.

Diese Fettsubstanz wird gewonnen durch Ausschmelzen des frischen, zerkleinerten Markes, welches sich in den grösseren Röhrenknochen des Rindes findet. Dasselbe ist ein weisslich-gelbes, geruchloses, mildschmeckendes starres

Fett, welches bezüglich seiner Härte in der Mitte steht zwischen dem Schweinefett und dem Talg. Es schmilzt gegen 45° C. Ausser Tristearin, Tripalmitin und Triolein soll das Rindermark noch das Glycerid der bei 72,5° C. schmelzenden Medullinsäure: $C^{21}H^{42}O^2$, enthalten.

Das Rindermark findet seiner Beständigkeit wegen häufig Verwendung zu cosmetischen Zwecken.

Butter.

Butyrum.

Als Butter bezeichnet man das auf mechanischem Wege aus der Milch der Säugethiere, besonders der Kühe, abgeschiedene Fett, welches sich in letzterer in emulsionsartiger Vertheilung in einer Menge von 3 bis 3,5 Proc. findet.

Die Kuhbutter bildet eine blassgelbe, salbenartige Fettmasse von angenehmem, eigenartigem Geruche und Geschmacke. Dieselbe schmilzt meist bei 31 bis 32° C., jedoch treten auch hier, wie bei den meisten festen thierischen Fetten, gewisse Schwankungen auf, je nach der Jahreszeit der Gewinnung und je nach der Art der Fütterung der Kühe. Das specif. Gewicht des reinen Butterfettes beträgt bei 37,8° C. 0,911 bis 0,913. Ihrer Zusammensetzung nach besteht die reine Kuhbutter etwa zu $^9/_{10}$ aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure und zu $^1/_{10}$ aus den Glyceriden der Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure und Arachinsäure. Die käufliche Butter enthält ausser dem reinen Butterfette noch wechselnde Mengen Wassers, Caseins, Milchzuckers und anorganischer Salze. Die Quantitäten letzterer Beimengungen sind verschiedene, je nachdem die Butter als ungesalzene oder als gesalzene Tafelbutter, Fassbutter oder Schmelzbutter (durch Schmelzen, Absetzenlassen, Abschäumen und Coliren von Wasser und Milchbestandtheilen befreite Butter — Butterschmalz —) in den Handel kommt. Die mittlere, normale Zusammensetzung dieser Buttersorten ist:

	Tafelbutter		Fassbutter	Schmelzbutter
	ungesalzen	gesalzen		
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Wasser	11,5 bis 12	11,5 bis 12	8 bis 10	—
Fett	87	84 „ 85	84 „ 85	94 bis 95
Casein	0,4 „ 0,5	0,4 „ 0,5	0,3 „ 0,5	—
Milchzucker . .	0,4 „ 0,5	0,4 „ 0,5	0,3 „ 0,5	—
Salze	0,3	2,5 „ 3,0	3 „ 6	5 bis 6

Prüfung. Die Prüfung der Butter erstreckt sich einestheils auf die Feststellung der normalen Zusammensetzung, d. h. des eventuellen Nachweises eines ungehörigen Wasser-, Casein-, Milchzucker- und Salzgehaltes, anderentheils auf die eventuelle Constatirung von Verfälschungen, z. B. mit fremden Fetten, Käse, Kartoffelbrei, Kreide, Schwerspath, Gyps, fremden Farbstoffen etc.

Eine gute Butter charakterisirt sich zunächst durch folgende äussere Merkmale: Sie sei von blassgelber Farbe, besitze milden, angenehmen, durchaus nicht ranzigen Geruch und Geschmack, zergehe leicht und vollständig auf der Zunge und erscheine auf der frischen Schnittfläche vollkommen glatt und gleichmässig, d. h. ohne weisse Punkte oder Flecke, ohne Kochsalzklumpen, sowie ohne grössere Wassertropfen. Die Reaction sei eine neutrale; mit Alkohol befeuchtetes blaues Lackmuspapier werde mithin nicht verändert.

a. Wassergehalt. Etwa 10 g der zu prüfenden, gleichmässig gemischten Butter (genau gewogen) erhitze man in einem kleinen, dünnwandigen Becherglase unter zeitweiligem Umschwenken zunächst so lange im Wasserbade, bis keine Wassertröpfchen mehr bemerkbar sind, und alsdann bei 100° bis zum constanten Gewichte. Aus dem Gewichtsverluste lässt sich alsdann die Menge des vorhanden gewesenen Wassers leicht berechnen.

b. Casein etc. Um die Summe des vorhandenen Caseins, Milchzuckers und der anorganischen Salze zu bestimmen, extrahire man das von Wasser befreite Butterfett mit Petroleumäther, sammele das Ausgeschiedene auf einem gewogenen Filter (vergl. I. anorg. Thl., S. 193), wasche es mit Petroleumäther gut aus und trockne es bei 100° C. bis zum constanten Gewichte. Der Gehalt an diesen Beimengungen übersteige bei ungesalzener Butter 1,1 bis 1,3 Proc., bei gesalzener 3,3 bis 4 Proc., bei Fassbutter 3,6 bis 7 Proc., bei Schmelzbutter 5 bis 6 Proc. nicht wesentlich. Eine Verfälschung mit Mehl oder Kartoffelbrei würde sich in diesem Rückstande leicht durch das Mikroskop, sowie durch die Blaufärbung erkennen lassen, welche Jodwasser beim Zusammenbringen damit hervorruft. Schwerspath, Kreide, Gyps etc. lassen sich darin leicht auf dem Wege der qualitativen Analyse nachweisen.

c. Salze. Zur Bestimmung der in der Butter enthaltenen Salze (Kochsalz etc.) verkohle man den nach b. erhaltenen Rückstand vorsichtig in einem Platintiegel und wäge ihn, nachdem er vollkommen weiss geworden ist (vergl. S. 163). Die Differenz der nach b. und c. ermittelten Werthe entspricht der Menge von Casein und Milchzucker, welche in der untersuchten Butter vorhanden war.

d. Fettgehalt. Der Fettgehalt der Butter ergiebt sich indirect, wenn man von 100 die ermittelten Procente Wasser und die Procente der Beimengungen an Salzen und Milchbestandtheilen in Abzug bringt. Direct lässt sich derselbe ermitteln durch Abdestilliren obiger Petroleumätherlösung aus einem genau gewogenen, dünnwandigen Kölbchen und Trocknen des Rückstandes bei 100° C. bis zum constanten Gewichte.

Der Fettgehalt der Butter lässt sich auch in folgender Weise annähernd ermitteln: In einer genau gewogenen, dünnwandigen Kochflasche wäge man 20 g Butter ab, übergiesse sie mit der 2- bis 3fachen Menge heissen Wassers, verschliesse die Flasche mit einem Korke und schüttle die geschmolzene Masse tüchtig durch. Hierauf stelle man das Gefäss, den Kork nach unten, 2 bis 3 Stunden in Wasser von 50 bis 60°, lasse nach der vollständigen Trennung des Fettes erkalten und die unter demselben befindliche Flüssigkeit abfliessen. Fremde Beimengungen, wie Mehl, Kartoffelbrei, Schwerspath etc., setzen sich bei dieser Operation in der wässerigen Flüssigkeit zu Boden und können hier, wie oben erörtert, erkannt werden. Fremde, der Butter zugesetzte Farbstoffe theilen sich ebenfalls dieser wässerigen Flüssigkeit mit und färben dieselbe, wogegen bei normaler Butter keine Färbung derselben sich bemerkbar macht. Um das in der Kochflasche zurückgebliebene Fett noch vollständig von Casein etc. zu befreien, wiederhole man das Schütteln mit heissem Wasser etc. noch einmal und trockne schliesslich den von Wasser möglichst befreiten Rückstand bei 100° bis zum constanten Gewichte.

e. Fremde Fette. Eine der häufigsten Verfälschungen der Butter, namentlich der Fassbutter, ist die mit fremden thierischen und pflanzlichen Fetten, wie z. B. mit Talg, Schweinefett, sogenannter Kunstbutter, Palmöl etc. Der Nachweis einer derartigen Beimengung basirt auf der eigenthümlichen

Zusammensetzung, welche die Butter von nahezu allen Fetten unterscheidet. Wie bereits oben erwähnt, enthält die Butter, ausser den Glyceriden der in Wasser unlöslichen Stearin-, Palmitin- und Oelsäure, noch die Glyceride einiger Säuren, welche in heissem Wasser löslich sind. Die Menge dieser in Wasser unlöslichen Fettsäuren beträgt in der Butter im Mittel 87,5 Proc., jedenfalls selten mehr als 88 Proc., wogegen die verschiedenen thierischen und pflanzlichen Fette, wie z. B. Talg, Schweinefett, Palmöl, Rüböl, Sesamöl, Olivenöl etc., rund 95,5 Proc. davon enthalten. Dieser Unterschied in der Menge der unlöslichen Fettsäuren dient nach O. Hehner zur Beurtheilung der Reinheit der Butter. Das betreffende Verfahren ist folgendes: 20 bis 30 g der zu prüfenden Butter werden im Wasserbade geschmolzen und nach dem Absetzen das geklärte Butterfett in ein kleines trocknes Becherglas filtrirt. Nach dem Erkalten werde letzteres mit Inhalt genau gewogen, davon alsdann 3 bis 4 g Butterfett mittelst eines Glasstabes herausgenommen — die Menge des angewendeten Butterfettes werde durch Zurückwägen des Becherglases nebst Rest genau bestimmt — und in einem Becherglase von etwa 250 ccm Inhalt mit 50 ccm Alkohol und 2 g zerkleinerten geschmolzenen Aetzkalis zusammengebracht. Dieses Gemisch werde hierauf unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbade so lange erwärmt, bis eine vollständige Verseifung des Fettes eingetreten ist, was sich nach etwa 5 bis 10 Minuten daran erkennen lässt, dass die Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen Wasser nicht mehr getrübt wird. Die klare Seifenlösung ist sodann zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz einzudampfen, der Rückstand in 100 bis 150 ccm Wasser zu lösen, mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction zu versetzen und die Flüssigkeit alsdann so lange zu erwärmen, bis die Fettsäuren sich als klares Oel abgeschieden haben und eine nahezu vollständige Klärung der sauren Flüssigkeit eingetreten ist. Die ausgeschiedenen Fettsäuren sind hierauf auf einem dichten, gewogenen Filter (s. I. anorg. Thl., S. 193) zu sammeln und mit heissem Wasser so lange auszuwaschen, bis 2 bis 3 ccm des Filtrates durch einige Tropfen empfindlicher Lackmuslösung nicht mehr geröthet werden. Es werden hierzu bei Anwendung von 3 bis 4 g Fett etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Liter Waschwasser erforderlich sein. Nach dem Erkalten trockne man das Filter mit den Fettsäuren in einem kleinen, gewogenen Becherglase bei 100° bis zum constanten Gewichte — etwa 2 bis 3 Stunden — und wäge nach dem Erkalten im Exsiccator.

Enthält die zu prüfende Butter mehr als 88,5 Proc. gut ausgewaschener und sorgfältig getrockneter, in Wasser unlöslicher Fettsäuren, so ist mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass dieselbe mit einem fremden Fette verfälscht ist, da normale Butter, mit nur sehr wenigen Ausnahmen, davon nur 85,7 bis 88,0 Proc. enthält. Die Menge des als Verfälschung zugesetzten fremden Fettes lässt sich annähernd nach der Gleichung:

$$(95,5 - 88,5) : (m - 88,5) = 100 : x,$$

worin m die gefundene Procentmenge der unlöslichen Fettsäuren bedeutet, berechnen. Ergiebt z. B. eine Butter bei obiger Bestimmung 91 Proc. unlösliche Fettsäuren, so würde dieselbe 35,7 Proc. fremde Fette enthalten:

$$(95,5 - 88,5) : (91 - 88,5) = 100 : x; \quad x = 35,7.$$

Nach E. Reichert. Mit grösserer Schnelligkeit als das Verfahren von Hehner lässt sich die von E. Reichert angegebene Methode der Butterprüfung zur Ausführung bringen. Nach letzterem Verfahren wird nicht die Menge der in Wasser unlöslichen, sondern der die Butter als solche charakterisirenden flüchtigen Fettsäuren ermittelt. Zu diesem Zwecke bringt man

2,5 g durch Absetzenlassen und Filtriren (vergl. oben) geklärtes Butterfett in einen 150 ccm fassenden Kolben, fügt 1 g festes, zerkleinertes Kaliumhydroxyd und 20 ccm Alkohol von 80 Proc. zu, und erwärmt unter öfterem Umschwenken die Mischung so lange im Wasserbade, bis die gebildete Seife nicht mehr schäumt. Hierauf löse man die Seife in 50 ccm Wasser, füge 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) zu und unterwerfe alsdann den Inhalt des Kolbens auf dem Drahtnetze einer langsamen Destillation. Um ein Stossen der Masse zu vermeiden, leite man durch die Flüssigkeit, während der Destillation, einen langsamen Luftstrom. Die entweichenden Dämpfe sind durch einen kleinen Liebig'schen Kühler zu verdichten und das Destillat in einem 50 ccm fassenden Kölbchen aufzufangen. Die zuerst übergehenden 10 bis 20 ccm sind in den Destillationskolben zurückzugiessen und alsdann genau 50 ccm abzudestilliren. Die auf diese Weise gewonnenen 50 ccm Destillat versetze man hierauf mit einigen Tropfen Rosolsäurelösung (1 : 100) oder Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) und lasse soviel $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge*) zufliessen, bis die Flüssigkeit blassrosa Färbung angenommen hat. Bei Anwendung von 2,5 g reinen Butterfettes werden nach zahlreichen Bestimmungen im Mittel 14,0 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge zur Sättigung jener 50 ccm Destillat erforderlich sein, während Talg, Schweinefett, sowie andere thierische und pflanzliche Fette im Mittel nur 0,3 ccm davon zur Neutralisation verbrauchen. Ein Butterfett dürfte nach diesem Verfahren als verfälscht zu bezeichnen sein, wenn es unter genauer Einhaltung obiger Bedingungen weniger als 12,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge zur Neutralisation erfordert.

Die Menge an wirklicher Butter, welche in dem zu prüfenden Butterfette vorhanden ist, ergiebt sich annähernd als $(n - 0{,}3)\ 7{,}3$, wobei n die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge, 0,3 die für fremde Fette nöthige Durchschnittsmenge an Cubikcentimetern $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge bedeutet und 7,3 gleich dem Quotienten $\frac{100}{14 - 0{,}3}$ ist.

Erforderte unter Einhaltung obiger Mengenverhältnisse und Bedingungen ein Butterfett z. B. nur 11 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge, so enthielte dasselbe $(11 - 0{,}3) \cdot 7{,}3 = 78{,}11$ Proc. reine Butter, mithin $100 - 78{,}11 = 21{,}89$ Proc. fremdes Fett.

---

*) Die $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge, entsprechend einem Gehalte von 4,0 g NaOH in 1000 ccm, erhält man, indem man eine aus reinem kohlensauren Natrium und gebranntem Marmor bereitete Natronlauge (vergl. I. anorgan. Thl., S. 409) so weit mit Wasser verdünnt, dass 10 ccm derselben genau 10 ccm einer Oxalsäurelösung sättigen, welche im Liter 6,3 g reiner lufttrockner Oxalsäure enthält:

$$\left(\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2H^2O\right) + \underset{(80)}{2NaOH} = \begin{matrix} CO.ONa \\ | \\ CO.ONa \end{matrix} + 4H^2O$$
$$(126)$$

Die Aufbewahrung und Handhabung der $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge geschehe wie die des Normal-Barytwassers (vergl. I. anorg. Thl., S. 120 u. 121), welches an Stelle von ersterer auch zu diesem Zwecke dienen kann, unter Berücksichtigung, dass 8,05 g $Ba(OH)^2$ den Wirkungswerth von 4,0 g NaOH besitzen.

Kunstbutter, *Oleomargarin.*

Mit obigen Namen bezeichnet man die weicheren und leichter schmelzbaren, mit Milch innig verarbeiteten Antheile des Ochsentalges, welche als Buttersurrogat Verwendung finden. Zur Darstellung dieser sogenannten Kunstbutter befreit man geschmolzenen, frischen Rindertalg durch langsames Abkühlen von den am schwersten schmelzbaren Bestandtheilen, giesst die leichter schmelzbaren Theile — Triolein mit wenig Tripalmitin und Tristearin — von dem Ausgeschiedenen ab, wäscht diese mit Wasser und verarbeitet sie schliesslich innig mit Milch.

Die auf diese Weise gewonnene Kunstbutter bildet eine gelblich-weisse, mild schmeckende Masse, welche sich von der echten Butter durch den Geschmack, den Schmelzpunkt: 25 bis 28° C., den geringeren Gehalt an in Aether unlöslichen Milchbestandtheilen und das Fehlen der Glyceride der flüchtigen, die Kuhbutter charakterisirenden Fettsäuren, unterscheidet.

Schweinefett.

Adeps suillus, axungia porci.

Für pharmaceutische Zwecke findet besonders das in der Bauchhöhle des Schweines, vorzüglich im Netze, an den Rippen und Nieren abgelagerte Fett Verwendung. Die zerkleinerte Fettmasse — das Schmeer — wird zunächst mit kaltem Wasser abgespült, um anhaftendes Blut und Schleim zu entfernen, alsdann unter Umrühren bei mässiger Wärme geschmolzen und schliesslich das vollkommen klare Fett durch Coliren von dem Gewebe getrennt. Während des Erkaltens ist das flüssige Fett zeitweilig umzurühren, damit, namentlich bei Darstellung grösserer Quantitäten, keine Scheidung des flüssigen Trioleins von den festen Bestandtheilen des Fettes eintritt, wodurch dasselbe eine körnige Beschaffenheit annehmen würde.

Das Schweinefett ist eine weisse, geruchlose, etwas süsslich schmeckende Masse von der Consistenz einer Salbe. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 30° C.; sein specif. Gewicht beträgt im Mittel 0,938 bei 15° C. Seiner Zusammensetzung nach besteht es aus circa 40 Thln. Tristearin und Tripalmitin und etwa aus 60 Thln. Triolein. Das Mengenverhältniss dieser Einzelbestandtheile schwankt jedoch je nach der Jahreszeit und je nach den Körpertheilen, aus denen das Fett gewonnen wird. Das im Januar und Februar gewonnene Schweinefett pflegt das consistenteste zu sein. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sowie in vielen ätherischen Oelen und in erwärmtem Petroleumäther ist dasselbe löslich.

Prüfung. Das Schweinefett sei eine gleichmässige, weisse, nicht körnige, durchaus nicht ranzig riechende und schmeckende Masse von salbenartiger

Consistenz, welche mit Alkohol befeuchtetes blaues und rothes Lackmuspapier nicht verändert.

In einem Reagensglase geschmolzen (20 bis 30 g) liefere es eine wasserhelle, in der Ruhe Nichts absetzende Flüssigkeit: Wasser, Kochsalz, Gewebereste etc. —. Auf dem Platinbleche erhitzt, hinterlasse es keinen feuerbeständigen Rückstand: anorganische Beimengungen —. Das Schweinefett werde in Glasflaschen, welche damit bis unter den Stopfen angefüllt sind, oder in porcellanenen oder steinernen Gefässen gut verschlossen aufbewahrt.

Mit dem Schweinefett stimmen in der Zusammensetzung eine Anzahl von thierischen Fetten mehr oder minder überein, welche früher und zum Theil auch jetzt noch in der Pharmacie zur Anwendung gelangen, z. B. Bärfett, Schmelzpunkt 20 bis 25° C.; Menschenfett, Schmelzpunkt 20 bis 25° C.; Pferdefett, Schmelzpunkt 28 bis 32° C.; Hundefett, Schmelzpunkt 20 bis 23° C.; Hasenfett, Schmelzpunkt 24 bis 27° C.; Wolfsfett, Schmelzpunkt 24 bis 26° C.; Gänsefett, Schmelzpunkt 24 bis 26° C.; Dachsfett, Schmelzpunkt 12 bis 15° C. etc. Die Abweichungen, welche diese Fette bezüglich der Consistenz und des Schmelzpunktes vom Schweinefett zeigen, werden meist durch einen etwas grösseren Gehalt an Triolein bedingt. Die kleinen Unterschiede in der Farbe, in dem Geruche und in dem Geschmacke rühren meist von kleinen Beimengungen anderer Glyceride her.

Klauenfett, *Oleum pedum tauri,* Klauenöl, welches aus frischen Ochsen- oder Hammelklauen durch Ausschmelzen in gelinder Wärme oder durch Auskochen mit Wasser gewonnen wird, ist ein weissliches oder blassgelbes, geruch- und geschmackloses Oel. Dasselbe scheidet selbst in der Kälte nur wenig feste Fette ab, verdickt sich sehr langsam und zeigt geringe Neigung zum Ranzigwerden. Wegen dieser Eigenschaften dient es zu cosmetischen Zwecken, sowie zum Schmieren von Uhren und feineren Maschinen.

Von etwas festerer Consistenz als das Klauenöl ist das ebenfalls zum Schmieren von Maschinen verwendete Knochenöl, welches aus den Knochen durch Auskochen mit Wasser oder durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff gewonnen wird.

Leberthran.

Syn.: *Oleum jecoris aselli.*

Der arzneilich angewendete Leberthran ist das flüssige Fett der Leber des Dorsches, *Gadus Morrhua L.*, welcher in ungeheurer Anzahl die Tiefen der nordischen Meere bewohnt und zur Laichzeit die Küsten der Lofodeninseln, Norwegens, New-Foundlands etc. besucht. Je nach der grösseren oder geringeren Sorgfalt und der höheren oder niederen Temperatur, welche bei der Gewinnung des Leberthranes angewendet wird, ist die Farbe und die Beschaffenheit desselben eine verschiedene.

Der beste oder hellblanke, nur schwach gelblich gefärbte Leberthran wird aus frischen, gesunden, zuvor mit Wasser gewaschenen und alsdann zerquetschten Lebern gewonnen, indem man letztere im Dampfbade auf etwa 50° C. erwärmt. Nach Abscheidung dieser besten Leberthransorte werden durch allmäliges stärkeres Erwärmen und durch Aus-

pressen dunkler gefärbte Sorten producirt, welche, entsprechend der Farbe als gelbbrauner, braungelber und brauner Leberthran in den Handel kommen. Die schlechtesten, dunkelbraunen, übelriechenden Sorten werden durch Auskochen der Leberrückstände mit Wasser oder durch directes Ausschmelzen der bereits in Fäulniss übergegangenen Lebern gewonnen.

Zum arzneilichen Gebrauche dient nur der gelblich, gelb oder gelblichbraun gefärbte Leberthran, welcher vor dem Versandte durch Absetzenlassen geklärt und durch Auskrystallisiren in der Kälte von einem Theile des in demselben enthaltenen Tristearins und Tripalmitins befreit wird. Die dunkel gefärbten Thransorten dienen zur Herstellung von Schmierseife, zum Einfetten des Leders, sowie in der Sämischgerberei.

Der Medicinalleberthran ist eine klare, mehr oder minder gelbgefärbte, ölige Flüssigkeit von schwachem Fischgeruche und Geschmacke, sowie sehr schwach saurer Reaction. Sein specif. Gewicht beträgt bei 17° C. 0,924 bis 0,926. Der vorwiegende Bestandtheil des officinellen Leberthranes ist Triolein (etwa 70 Proc.); ausserdem enthält derselbe noch etwa 25 Proc. Tripalmitin, wenig Tristearin, sowie sehr geringe Mengen der Glyceride der Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Gadinsäure (?) und Caprinsäure. Die schwach saure Reaction des Leberthranes rührt von Spuren freier Fettsäuren: Stearin-, Palmitin- und Oelsäure, her. Auch Spuren von Gallenfarbstoffen und von Gallensäuren scheinen in dem Leberthrane vorhanden zu sein. Endlich enthält derselbe Spuren von Jod (0,02 bis 0,03 Proc.), Brom, Chlor, Phosphor und Schwefel, in Gestalt organischer Verbindungen, sowie von Ammoniak und Trimethylamin.

Um das Jod in dem Leberthrane nachzuweisen und zu bestimmen, verseife man ihn mit Natronlauge, trockne den gebildeten Seifenleim scharf aus, verkohle ihn in einem kleinen eisernen Tiegel, unter Vermeidung von starker Glühhitze, und extrahire alsdann das gebildete Jodnatrium mit Alkohol.

Mischt man 1 bis 2 ccm Leberthran mit 1 bis 2 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure, so nimmt die Flüssigkeit eine schön violettrothe Farbe an, die jedoch allmälig in ein schmutziges Rothbraun übergeht. 1 bis 2 Tropfen rauchender Salpetersäure rufen eine rothe, bald blasser werdende Färbung hervor, wenn sie mit 1 bis 2 ccm Leberthran gemischt werden. Dieselbe Reaction tritt ein beim Mischen von 5 Thln. Leberthran mit 1 Thl. eines erkalteten Gemisches gleicher Theile concentrirter reiner Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser. Besprengt man mittelst eines Glasstabes eine mit Leberthran getränkte Scheibe Filtrirpapieres mit rauchender Salpetersäure, so macht sich an den besprengten Stellen eine schön rothe Färbung bemerkbar.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des officinellen Leberthranes ergiebt sich zunächst durch die Farbe, den Geruch, den milden Geschmack, die sehr schwach saure Reaction, welche der damit geschüttelte, verdünnte Alkohol

zeigt, und das specif. Gewicht: 0,924 bis 0,926 bei 17° C. Auf 0° abgekühlt, scheide er keine festen Fette aus, sondern bleibe vollkommen klar.

Zum Nachweise grösserer Mengen von Rüböl, Sesamöl, Baumwollensamenöl etc. kann die Elaidinprobe (vergl. Olivenöl) dienen, indem reiner Leberthran hierbei, selbst nach längerer Zeit, flüssig und durchsichtig bleibt, während jene Beimengungen allmälig festes Elaïdin ausscheiden und hierdurch die Fettschicht dickflüssig und undurchsichtig machen.

Eisenhaltiger Leberthran, *Oleum jecoris aselli ferratum,* wird durch Auflösen von 1 Thl. ölsauren Eisens oder Eisenseife (s. dort) in 100 Thln. gelinde erwärmten Leberthranes bereitet.

Nicht zu verwechseln mit dem Leberthrane ist der Fischthran oder gewöhnliche Thran, *Oleum piscium, Oleum ceti,* welcher durch Ausschmelzen des Speckes der Wallfische, der Pottfische, der Delphine, der Wallrosse, der Seehunde und anderer Seesäugethiere gewonnen und zu den gleichen Zwecken wie der braune Leberthran verwendet wird. Derselbe besteht aus Triolein, Tripalmitin und Tristearin, sowie kleinen Mengen der Glyceride der Valeriansäure und anderer flüchtiger Fettsäuren. Der Fischthran ist eine braune, unangenehm ranzig riechende und schmeckende Flüssigkeit, die bei 17° C. ein specif. Gewicht von 0,927 bis 0,930 besitzt. Bei 0° scheidet er beträchtliche Mengen fester Glyceride ab. Er zeigt nicht die für den Leberthran charakteristischen Gallenreactionen.

Eieröl.

Oleum ovorum.

Zur Darstellung des Eieröls wird das Eigelb zunächst so lange im Wasserbade erhitzt, bis es sich in eine bröckliche Masse verwandelt hat. Letztere wird alsdann, eingehüllt in Leinwand, durch Pressen zwischen erwärmten Platten von Oel befreit und dieses, nach dem Absetzen an einem mässig warmen Orte, filtrirt. Auch durch Extrahiren des im Dampfbade erhitzten und zerkleinerten Eigelbs mit dem 2- bis 3fachen Volume Aether und Verjagen des Aethers aus dem filtrirten Extracte durch Verdampfen oder Abdestilliren, lässt sich das Eieröl bereiten.

Das Eieröl ist ein gelbes oder röthlichgelbes, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiges fettes Oel, welches unterhalb 10° C. zu einer salbenartigen Masse erstarrt. Die Hauptmasse des Eieröls besteht aus Triolein mit wechselnden Mengen von Tripalmitin und Tristearin. Ausserdem enthält dasselbe kleine Mengen von gelben Farbstoffen, von Cholesterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$, von Glycerinphosphorsäure: $C^3H^5\left\{\begin{matrix}O.H^2PO^3\\(OH)^2\end{matrix}\right.$ (s. S. 189), von Lecithin und vielleicht auch von Cerebrin.

Das Cholesterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$, findet sich nicht allein im Eigelb, sondern auch in der Galle, in den Gallensteinen, welche oft aus fast reinem Cholesterin bestehen, im Blut, im Gehirn, in der Nervensubstanz, im Wollfette, im Mais, in den Erbsen, sowie es scheint in den meisten fetten Oelen pflanzlichen Ursprungs. Das Cholesterin kann der bei dem Verseifen cholesterinhaltiger Fette resultirenden Seife, nach dem Austrocknen, durch Behandeln mit Chloroform, oder den zerkleinerten Gallensteinen durch Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Dasselbe krystallisirt in farblosen, glänzenden, geruch- und geschmacklosen Täfelchen, welche in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und

Eisessig, nicht dagegen in Wasser löslich sind. Es schmilzt bei 145° C. und siedet fast ohne Zersetzung gegen 360° C. Das Cholesterin trägt den Charakter eines einatomigen Alkohols: $C^{26}H^{43}.OH$.

Erkennung. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cholesterin intensiv roth. Fügt man concentrirte Schwefelsäure zu der Lösung desselben in Chloroform, so färbt sich letzteres tief roth, während die darunter befindliche Schwefelsäure grünlichgelb fluorescirt. Verdunstet man die rothe Chloroformlösung, so tritt zunächst eine blaue, dann eine grüne und schliesslich eine grünlich-gelbe Färbung ein.

Ein dem Cholesterin isomeres Isocholesterin findet sich neben diesem in dem Wollfette. Es krystallisirt in feinen, bei 138° C. schmelzenden Nadeln. Mit Chloroform und Schwefelsäure giebt dasselbe keine Färbung.

Lecithin (Protagon). Als Lecithine bezeichnet man fettartige Substanzen von chemisch ähnlichen Eigenschaften, welche im Gehirn, in den Nerven, in den Blutkörperchen, im Eigelb und wie es scheint auch sehr verbreitet im Pflanzenreiche vorkommen. Mit Säuren oder mit Basen gekocht, zerfallen die Lecithine in Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure), in Glycerinphosphorsäure: $C^3H^5\begin{cases}O.H^2PO^3\\(OH)^2\end{cases}$, und in Neurin: $C^5H^{15}NO^2$.

Das am häufigsten, namentlich im Gehirn und in der Nervensubstanz vorkommende Lecithin scheint das Oelsäure-Palmitinsäure-Lecithin:

$$C^3H^5\begin{cases}O.C^{18}H^{33}O\\O.C^{16}H^{31}O\\O.PO\begin{cases}OH\\O.C^5H^{13}N.OH\end{cases}\end{cases},$$

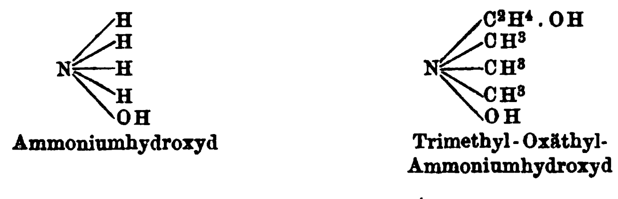
zu sein. Das Lecithin bildet eine wachsähnliche, in Alkohol, Aether und in viel Wasser lösliche Masse, welche sich mit Basen und mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigt.

Neurin: $C^5H^{15}NO^2$.

Syn.: Cholin, Sinkalin, Bilineurin, Amanitin, Trimethyl-Aethylen-Hydrat-Ammoniumhydroxyd, Trimethyl-Oxäthyl-Ammoniumhydroxyd.

Das Neurin ist zuerst in der Galle aufgefunden und daher als Cholin bezeichnet worden; später wurde es als das Zersetzungsproduct des im Gehirn, im Nervenmark, im Eidotter und in verschiedenen Pflanzen vorkommenden Lecithins (s. oben) bekannt. Es findet sich ferner, als Amanitin bezeichnet, im Fliegenschwamme, *Agaricus muscarius*, und tritt als Spaltungsproduct des in dem weissen Senfe enthaltenen Alcaloids Sinapin auf — Sinkalin —.

Das Neurin ist seiner Constitution nach aufzufassen als Ammoniumhydroxyd: $NH^4.OH$, in dem ein Atom Wasserstoff durch Oxäthyl: $C^2H^4.OH$, und drei Atome Wasserstoff durch Methyl: CH^3, ersetzt sind:



Ammoniumhydroxyd Trimethyl-Oxäthyl-Ammoniumhydroxyd

Entsprechend dieser Auffassungsweise kann das Neurin synthetisch dargestellt werden durch Einwirkung von Aethylenoxyd: C^2H^4O, oder Aethylenglycol: $C^2H^4(OH)^2$, oder Aethylenchlorhydrin: $C^2H^4\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$, und Wasser auf Trimethylamin: $N(CH^3)^3$:

$$\left.\begin{array}{l}CH^2\\|\\CH^2\end{array}\right\rangle O + N(CH^3)^3 + H^2O = N\begin{array}{l}\diagup C^2H^4.OH\\\equiv(CH^3)^3\\\diagdown OH\end{array}$$

Zur Darstellung des Neurins verwendet man am geeignetsten die Eidotter. Dieselben werden zu diesem Zwecke im zerkleinerten Zustande zunächst wiederholt mit Aether und alsdann mit heissem Alkohol extrahirt, die so gewonnenen Auszüge hierauf mit einander gemischt und der Aetherweingeist davon abdestillirt. Der hierbei verbleibende Rückstand ist zur Zerlegung des darin enthaltenen Lecithins sodann 1 Stunde lang mit überschüssigem Barytwasser zu kochen, der Barytüberschuss hierauf durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid zu entfernen und die filtrirte Flüssigkeit schliesslich bei einer 80^0 C. nicht übersteigenden Temperatur zur Syrupsconsistenz einzudampfen. Der Verdampfungsrückstand werde alsdann mit absolutem Alkohol extrahirt, die erzielte Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid im Ueberschusse versetzt. Der hierdurch gebildete gelbe Niederschlag von Neurin-Platinchlorid ist zu sammeln, mit Alkohol zu waschen, mit der wässerigen Lösung einer äquivalenten Menge Chlorkaliums einzudampfen und das so erzeugte salzsaure Neurin durch absoluten Alkohol zu extrahiren. Letzteres bleibt beim Verdunsten dieser Lösung bei 50 bis 60^0 und schliesslich im Vacuum als eine weisse, krystallinische Masse: $N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH)HCl$, zurück, deren wässerige Lösung durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd leicht in eine solche der freien Base: $N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH).OH$, übergeführt werden kann. Durch Verdunsten dieser Lösung bei 50 bis 60^0 C. und schliesslich im Vacuum kann endlich das Neurin im reinen Zustande erhalten werden.

Das Neurin bildet eine farblose, syrupdicke, stark alkalisch reagirende, hygroskopische Flüssigkeit, welche aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht und sich damit zu einem Carbonat verbindet. In Wasser und in Alkohol ist dasselbe leicht löslich. Kocht man die wässerige Lösung des Neurins, so zerfällt letzteres in Trimethylamin und Aethylenglycol. Concentrirte Salpetersäure führt das wasserfreie chlorwasserstoffsaure Neurin in das giftige Muscarin: $C^5H^{11}NO^2$, das Alkaloid des Fliegenschwammes, über, während bei gemässigter Oxydation das dem Muscarin isomere, nicht giftige Betain (s. S. 301) gebildet wird.

Das salzsaure Neurin: $N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH)HCl$, bildet zerfliessliche, in Alkohol lösliche, feine Nadeln; das kohlensaure und schwefelsaure Neurin sind amorphe Salze. Das Platindoppelsalz des Neurins: $[N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH)HCl]^2 + PtCl^4$, kyrstallisirt aus Wasser in rothgelben Tafeln; das Golddoppelsalz: $[N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH)HCl] + AuCl^3$, in gelben, nadelförmigen Krystallen.

Eine wässerige, 25 procentige Neurinlösung ist als Mittel gegen Diphteritis empfohlen und angewendet worden.

Pflanzliche Fette.

Cacaoöl.

Syn.: *Oleum cacao, butyrum cacao*, Cacaobutter, Cacaotalg.

Das Cacaoöl findet sich in einer Quantität von etwa 50 Proc. in den Cotyledonen der Cacaosamen, den Samen von *Theobroma cacao*, vor.

Um dasselbe zu gewinnen, zerreibt man die durch Rösten von den Schalen befreiten Cacaosamen in einem auf 70 bis 80° C. erwärmten eisernen Mörser zu einer gleichmässigen, breiartigen Masse, fügt dieser alsdann $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes heissen Wassers zu und presst sie hierauf in einem dichten leinenen Tuche zwischen erwärmten Platten. Das so gewonnene Cacaoöl ist nach dem Absetzen in der Wärme durch ein trocknes Filter bei etwa 40° zu filtriren.

Das Cacaoöl bildet eine rein weisse, harte Masse, welche in dem Geruche und in geringem Maasse auch in dem Geschmacke an den Cacao erinnert. Dasselbe schmilzt bei 33,5° C. und besitzt ein specif. Gewicht bei 15° von 0,940 bis 0,950. Bei 10 bis 12° ist es so spröde, dass es beim Daraufschlagen zerspringt. Das Cacaoöl löst sich in 3 Thln. Aether und in 2 Thln. Petroleumbenzin vollständig auf; aus letzterer Lösung scheidet es sich jedoch beim Stehen grösstentheils wieder aus.

Ausser Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure soll das Cacaoöl auch Glyceride der Laurinsäure, Arachinsäure und einer Säure von hohem Kohlenstoffgehalte, der Theobromasäure: $C^{64}H^{128}O^{2}$ (?), enthalten. Glyceride flüchtiger Fettsäuren sind nicht in dem Cacaoöl enthalten, und mag hiermit wohl die grosse Haltbarkeit und geringe Neigung desselben zum Ranzigwerden zusammenhängen, der es seine Anwendung zur Herstellung von Suppositorien, feinen Salben, Pomaden etc. verdankt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Cacaoöles charakterisirt sich durch die weisse Farbe, die feste Consistenz, den milden, durchaus nicht ranzigen Geruch und Geschmack, sowie durch den Schmelzpunkt: 33,5° C. (über dessen Bestimmung s. unter Wachs). Es löse sich in 3 Thln. Aether und scheide diese Lösung, in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt, bei 11 bis 12° C. Nichts aus — Talg etc. —.

Bestimmnng des Cacaoöles in der Cacaomasse und in der Chocolade. Die Qualität und die Quantität des in der Cacaomasse etc. enthaltenen Fettes giebt unter Umständen ein Mittel an die Hand, eine Verfälschung derselben mit Talg oder anderen fremden Fetten zu entdecken. Zu diesem Zwecke digerire man 5 g gut zerkleinerter Cacaomasse oder Chocolade (genau gewogen) mit der 2- bis 3fachen Menge Petroleumäther, lasse absetzen, giesse die klare Lösnng durch ein Filter in ein genau gewogenes, dünnwandiges Kölbchen, ziehe den Rückstand abermals mit Petroleumäther aus, sammle ihn schlieslich auf jenem Filter und wasche mit Petroleumäther sorgfältig nach. Von den gemischten Auszügen werde alsdann der Petroleumäther abdestillirt, der Rückstand bei 100° C. getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Gute

Cacaomasse enthält 48 bis 50 Proc., gute Chocolade, aus gleichen Theilen Cacaomasse und Zucker bestehend, 23 bis 25 Proc. Cacaoöl, welches die im Vorstehenden angegebenen Eigenschaften besitzt. Beimengungen von Talg, Fett etc. würden letztere mehr oder minder modificiren.

Muskatnussöl.

Syn.: *Oleum myristicae*, *oleum nucistae expressum*, *butyrum nucistae*, Muskatbutter.

Das Muskatnussöl kommt in einer Menge von etwa 25 bis 30 Proc. in den Muskatnüssen, den Samen von *Myristica fragrans* (*M. moschata*), vor und wird aus denselben theils in Ostindien und auf den Bandainseln, theils in Deutschland durch Auspressen, unter Anwendung von Wärme und von starkem Druck gewonnen. Das im Vaterlande der Muskatnuss gewonnene Muskatöl kommt in länglichen, viereckigen Stücken, die in Bast oder Pisangblätter eingewickelt sind, in den Handel. Das Muskatnussöl bildet eine orangerothe oder rothbraune, gelblich-weiss oder roth marmorirte Masse von der Consistenz etwa des Talges. Es besitzt den Geruch und den Geschmack der Muskatnüsse. Es schmilzt bei etwa 45° C. und besitzt ein specif. Gewicht von etwa 0,995.

Den Hauptbestandtheil des Muskatnussöles macht das Glycerid der Myristinsäure (s. S. 476) aus; ausserdem enthält es freie Myristinsäure, Glycerinäther der Palmitinsäure und Oelsäure, etwa 6 Proc. ätherisches Oel, sowie wechselnde Mengen eines rothbraunen, in Alkohol löslichen Farbstoffes.

Das Muskatnussöl findet gemengt mit Wachs und Provenceröl als *Ceratum myristicae* arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Muskatnussöles ergiebt sich ausser durch das Aeussere, den Geruch und den Schmelzpunkt: etwa 45° C., durch die vollständige Löslichkeit in 4 Thln. Aether.

Die Kerne von *Myristica fatua*, die langen Muskatnüsse, liefern ein Fett, welches dem aus den echten Muskatnüssen gewonnenen gleicht. Auch das aus den Früchten von *Myristica officinalis s. bicuhyba* gewonnene Bicuhybafett oder der Becuibabalsam ist der Muskatbutter ähnlich. Dasselbe gilt von dem aus den Früchten von *Myristica otoba* dargestellten Otobafette.

Japantalg.

Syn.: *Cera japonica*, japanisches Wachs, vegetabilisches Wachs.

Der Japantalg wird durch Auskochen und Auspressen der harten Beeren des in Japan heimischen Wachsbaumes *Rhus succedana* zunächst als eine bläulich-grüne Masse gewonnen, welche durch Behandlung mit verdünnter Aetzlauge und durch Bleichen an der Sonne alsdann entfärbt

wird. Derselbe kommt gewöhnlich in gelblich-weissen, planconvexen, runden, 10 bis 15 cm im Durchmesser haltenden, spröden Kuchen im Handel vor, welche mit einem zarten, weissen Reife bedeckt sind. Der Japantalg besitzt einen schwachen wachsartigen Geruch und meist einen etwas ranzigen Geschmack. Er schmilzt bei 52 bis 55° C. und besitzt ein specif. Gewicht von 0,980 bis 1,00. Derselbe besteht nahezu aus reinem Tripalmitin (s. S. 476), dem geringe Mengen von Glyceriden anderer Säuren beigemengt sind.

Aetzlauge verseift den Japantalg mit grosser Leichtigkeit; gesättigte Borax- und Sodalösungen, sowie Salmiakgeist liefern unter theilweiser Verseifung gallert- oder emulsionsartige Mischungen, wenn sie damit gekocht oder während einiger Stunden damit im Wasserbade erwärmt werden.

Der Japantalg findet an Stelle von Bienenwachs Verwendung.

Von *Rhus chinensis*, einer in China heimischen Sumachart, scheint der nämliche Talg gewonnen zu werden.

Der Myricatalg oder das Myrtenwachs wird durch Auskochen der Beeren der in Indien heimischen *Myrica cerifera* als eine blassgrüne, spröde, gewürzhaft riechende und schmeckende Masse gewonnen. Derselbe schmilzt bei 47 bis 49° C. und besitzt ein specif. Gewicht von 1,00 bis 1,01. Nach Moore besteht der Myricatalg aus freier Palmitin- und Myristinsäure, gemengt mit deren Glyceriden.

Der Pineytalg oder Vateriatalg, das Fett der Beeren von *Vateria indica*, eines auf Malacca wachsenden Baumes, besteht nach G. Dal Sie aus einem Gemenge von 75 Proc. Palmitinsäure und 22,8 Proc. Oelsäure. Glycerin und Glyceride sind nicht in demselben vorhanden. Er schmilzt bei 38 bis 40° C.

Der Mafurratalg wird aus den Samen einer in Mozambique heimischen Pflanze gewonnen. Er bildet eine gelbliche, ähnlich wie Cacaobutter riechende, schwieriger als Rindstalg schmelzende Masse, welche aus Tripalmitin und Triolein besteht.

Rambutantalg wird auf Malakka und den Sundainseln aus den Früchten von *Nephelium lappaceum* als eine bei 65° C. schmelzende Masse gewonnen. Derselbe enthält neben wenig Triolein fast nur Triarachin, das Glycerid der Arachinsäure.

Tinkawantalg ist das Fett mehrerer, in Ostindien heimischer Hopeaarten. Dasselbe enthält 20 Proc. Triolein, 79 Proc. Tristearin und wenig Tripalmitin.

Virolatalg, durch Auskochen der Früchte von *Myristica sebifera* gewonnen, ist ein gelbliches, bei 45 bis 50° C. schmelzendes Fett.

Das Talgbaumfett wird besonders in China aus den zerkleinerten und erwärmten Samen von *Stillingia sebifera* gewonnen. Es ist ein grünlich-weisses oder weisses, talgartiges, bei 37 bis 44° C. schmelzendes Fett.

Vegetabilischer Talg ist das Fett der Früchte von *Brindonica indica*, welches in Südamerika und in Ostindien gewonnen wird.

Vorstehende Pflanzenfette, besonders Myrica-, Piney-, Mafurra-, Virolatalg, sowie das Talgbaumfett und der vegetabilische Talg dienen zur Fabrikation von Kerzen und Seifen.

Das Cocosfett oder das Cocosnussöl, *Oleum cocois*, wird durch Auspressen oder Auskochen der Samenkerne der in den Tropen heimischen Cocospalme, *Cocos nucifera*, gewonnen. Dasselbe bildet eine weisse, salbenartige Masse, welche im frischen Zustande einen angenehmen Geruch besitzt. Es schmilzt bei 25 bis 30° C. Dasselbe besteht aus den Glyceriden der Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, Caprylsäure und Capronsäure.
Das Cocosfett findet besonders zur Darstellung von Seifen Verwendung.

Das Palmfett oder das Palmöl, *Oleum palmae*, wird durch Auskochen und Auspressen der Früchte und der Samenkerne einer in Guinea heimischen Palme, *Elaëis guineensis*, gewonnen. Im frischen Zustande ist es eine orangegelbe, salbenartige Masse von mildem Geschmacke und angenehm veilchenartigem Geruche. Frisch schmilzt es bei 27 bis 30° C.; im ranzigen Zustande, in welchen es sehr bald übergeht, schmilzt es zwischen 30 und 37° C. Dasselbe enthält als wesentlichsten Bestandtheil Tripalmitin (s. S. 476), ferner finden sich darin Triolein, freie Palmitinsäure, freie Oelsäure, Glycerin und ein rothgelber, durch Erhitzen auf 240° zerstört werdender Farbstoff.
Das Palmfett dient als Material zur Seifengewinnung.

Zu den pflanzlichen Fetten gehören ferner die Talgarten, welche aus den Samen verschiedener, in Afrika und Ostindien heimischer Bassiaarten, wie *Bassia Parkii*, *B. butyracea*, *B. latifolia*, *B. longifolia* etc. gewonnen werden. Es sind dies die als Galam-, Bambuc-, Shea-, Ilipe-, Mahwah-, Bambarabutter, ferner als Bassiaöl bezeichneten, zum Theil technisch verwendeten Pflanzenfette. Dieselben schmelzen gegen 30° C. und bestehen im Wesentlichen aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure in wechselnden Mengenverhältnissen.

Lorbeerfett.

Syn.: *Oleum Lauri expressum*, *oleum laurinum*, Lorbeeröl, Loröl.

Das Lorbeerfett wird durch Auspressen der erwärmten Früchte von *Laurus nobilis*, namentlich in Norditalien und in Griechenland gewonnen. Es bildet ein salbenartiges, körniges, grünes Fett von stark aromatischem Geruche und bitterem, balsamischem Geschmacke. Dasselbe enthält als Hauptbestandtheil das Glycerid der Laurinsäure, das Laurostearin oder Laurin (s. S. 476); ferner finden sich darin Triolein, ätherisches Oel, Lorbeercampher: $C^{20}H^{30}O^{3}$, und Chlorophyll.
Das Lorbeeröl dient als äusserliches Arzneimittel.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Lorbeeröls ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, die Farbe, den Geruch und den Geschmack. Beim Schütteln mit Wasser gebe es an dieses keinen Farbstoff ab, ebenso werde es beim Vermischen mit Salmiakgeist nicht merklich in der Farbe verändert: Kupfer —. In Aether löse es sich vollständig auf, ohne dass sich ein gelbliches oder blaues Pulver abscheidet: Curcuma, Indigo —.

Das sogenannte künstliche Lorbeeröl, welches durch Digestion grüner Pflanzentheile und gepulverter Lorbeeren mit einem Gemische aus Talg, Baumöl und Fett dargestellt wird, zeigt andere Consistenz, andere Farbe und anderen Geruch und Geschmack, als das echte Lorbeeröl.

Flüssige Pflanzenfette, fette Oele.

Als fette Oele bezeichnet man diejenigen Fette, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Nach ihrer chemischen Natur und besonders nach ihrem Verhalten an der Luft theilt man dieselben ein in nicht trocknende und in trocknende oder verharzende fette Oele (vergl. S. 479). Die nicht trocknenden fetten Oele enthalten im Wesentlichen Triolein, neben kleinen Mengen von Tristearin und Tripalmitin; die trocknenden oder verharzenden Oele bestehen dagegen der Hauptmasse nach aus den Glyceriden wasserstoffärmerer Säuren, wie z. B. der Leinölsäure, der Ricinölsäure etc., die sich an der Luft leicht oxydiren und in Folge dessen erhärten.

a. Nicht trocknende fette Oele.

Mandelöl.

Oleum Amygdalarum expressum, *oleum amygdalarum dulcium*, süsses Mandelöl.

Das Mandelöl wird aus den zerstossenen, erwärmten süssen Mandeln, den Kernen von *Amygdalus communis*, die etwa 50 Proc. davon enthalten, durch Auspressen zwischen erwärmten Platten dargestellt. Die bitteren Mandeln liefern das gleiche Oel, wenn sie nur kalt ausgepresst werden; dagegen ist das aus den Kernen der Pfirsichen und Aprikosen gewonnene fette Oel davon verschieden.

Das Mandelöl bildet ein blassgelbes, dünnflüssiges, geruchloses Oel von angenehm mildem Geschmacke. Es besteht fast ganz aus Triolein und enthält nur sehr geringe Mengen der Glyceride der festen Fettsäuren. In Folge dessen verdickt es sich erst bei einer Kälte von — 15 bis — 20° C. Sein specif. Gewicht beträgt 0,917 bis 0,918 bei 15° C. In Aether und Chloroform, in anderen fetten und ätherischen Oelen ist es leicht löslich; Alkohol nimmt dagegen nur wenig davon auf.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Mandelöls ergiebt sich zunächst durch die blassgelbe Farbe, die dünnflüssige Beschaffenheit, das Flüssigbleiben bei 0°, die Geruchlosigkeit und den milden, angenehmen, durchaus nicht kratzenden Geschmack.

Schüttelt man gleiche Volume reinen Mandelöls und Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,4, so entsteht ein weisses oder gelblich-weisses Liniment; Pfirsichkernöl färbt sich dabei sofort roth; Sesamöl nimmt zunächst eine schmutzig-grüngelbe, allmälig in Roth übergehende Färbung an; Mohnöl und namentlich Wallnussöl*) liefern schön röthlich gefärbte Linimente.

---

*) Reines Wallnussöl liefert hierbei ein schön kirschroth, Haselnussöl ein gelblichweiss gefärbtes Liniment.

Schüttelt man ferner 5 Thle. reinen Mandelöls mit 1 Thl. eines erkalteten Gemisches aus gleichen Theilen reiner concentrirter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser, so entsteht ein schwach gelblich-weisses Liniment; Pfirsichkernöl färbt sich unter diesen Bedingungen sofort pfirsichblüthroth, später schmutzig orange; Sesamöl nimmt anfangs eine blass gelb-rothe Farbe an, die später in ein schmutziges Orange übergeht; Mohnöl und Nussöl liefern röthliche Linimente.

Das Mandelöl dient ausser zu arzneilichen und cosmetischen Zwecken zum Schmieren von Uhren und anderen feineren Maschinen.

Olivenöl.

Syn.: *Oleum olivarum*, Baumöl, Provenceröl.

Das Olivenöl wird aus dem Fruchtfleische der reifen Steinfrüchte des in dem südlichen Europa, den Mittelmeerländern und im Oriente heimischen Oelbaumes, *Olea europaea*, gewonnen. Das in dem Samenkerne der Oliven enthaltene, etwa 1 Proc. betragende, fette Oel bleibt bei der Darstellung des Olivenöles unberücksichtigt.

Zur Darstellung des Olivenöles werden die Oliven zunächst zwischen Mühlsteinen zerquetscht und alsdann mehr oder minder stark ausgepresst. Je nach der Beschaffenheit der Oliven, der Art des Pressens und der grösseren oder geringeren dabei entfalteten Sorgfalt ist die Qualität des gewonnenen Oeles eine sehr verschiedene. Die feinste Sorte des Olivenöles — das sogenannte Jungfernöl — wird besonders in Aix in der Provence durch mässig starkes, kaltes Auspressen der von den Kernen befreiten Oliven dargestellt. Etwas geringere Sorten Olivenöles werden gewonnen durch Auspressen der gequetschten Oliven unter Anwendung von Wärme, oder durch Anrühren des bei dem kalten Pressen verbliebenen Rückstandes mit heissem Wasser und erneutes starkes Auspressen. Die geringsten Olivenölsorten werden aus den durch längeres Liegen in Gährung übergegangenen schlechteren Früchten oder aus den Pressrückständen durch Auskochen mit Wasser erzeugt — Huile fermentée, Huile d'enfer —.

Zum arzneilichen Gebrauche und als Speiseöl dienen nur die feineren Sorten des Olivenöles, wogegen die geringeren zu technischen Zwecken, wie zur Herstellung von Seife, zum Schmieren von Maschinen, zum Einfetten der Wolle — Lampantöl —, sowie als Tournantöl in der Türkischrothfärberei etc. Verwendung finden.

Das frische, feine Olivenöl bildet ein blassgelbes Liquidum mit einem Stich ins Grünliche. Dasselbe besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch und einen milden, sehr schwach kratzenden Geschmack. Die geringeren Sorten des Olivenöls haben je nach der Art der Darstellung eine gelbe, grüne oder braune Farbe und einen mehr oder minder unangenehmen, ranzigen Geruch und Geschmack.

Die feineren Sorten des Olivenöles enthalten etwa 75 Proc. Triolein und etwa 25 Proc. fester, im Wesentlichen aus den Glycerinäthern der Palmitinsäure — Tripalmitin — und der Arachinsäure — Triarachin — bestehender Fette. In den geringeren Sorten sind Tripalmitin und Triarachin in beträchtlicherer Menge vorhanden. Die grünliche Farbe, besonders des geringeren Olivenöls, rührt von einer sehr kleinen Menge gelösten Chlorophylls her.

Je nach dem Gehalte an Tripalmitin und Triarachin schwankt sowohl das specifische Gewicht als auch der Erstarrungspunkt des Olivenöls. Die feinsten Sorten haben bei 17,5° C. ein specif. Gewicht von 0,915 bis 0,916, und beginnen erst unterhalb + 6° C. flockig-krystallinische Massen auszuscheiden, deren Menge bei weiterer Abkühlung zunimmt, bis gegen 0° die ganze Menge zu einer weisslichen, körnigen Masse erstarrt. Die geringeren Olivenölsorten scheiden häufig schon bei + 10° C. und darüber Tripalmitin und Triarachin ab und erstarren meist schon bei wesentlich höherer Temperatur, als dies bei dem feinen Olivenöl der Fall ist. Ihr specif. Gewicht schwankt bei 17,5° zwischen 0,917 und 0,920.

In Alkohol ist das Olivenöl nur sehr wenig löslich, dagegen wird es leicht von Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther etc. aufgenommen.

Prüfung. Das Olivenöl kommt nicht selten in gefälschtem Zustande, d. h. versetzt mit Rüböl, Mohnöl, Baumwollensamenöl, Sesamöl, Sonnenblumenkernöl und anderen billigeren Oelsorten, in den Handel. In den feineren Olivenölsorten wird sich ein grösserer Zusatz von diesen fremden Oelen zum Theil schon durch eine Veränderung der Farbe, des Geruches, des Geschmackes und des specifischen Gewichtes zu erkennen geben; kleine Mengen davon (10 bis 15 Proc.) sind jedoch hierdurch nicht nachweisbar. Noch grösser gestalten sich die Schwierigkeiten bei der Prüfung der geringeren Sorten, bei welchen meist nur ein Vergleich mit den Eigenschaften eines notorisch reinen Oeles der gleichen Qualität Anhaltspunkte für die Reinheit, bezüglich für eine etwaige Verfälschung liefert.

Von den zahlreichen, für die Prüfung des Olivenöles angegebenen Reactionen liefern die im Nachstehenden erörterten noch am meisten Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Werthes der zu prüfenden Sorte. Zunächst ist das Aeussere des zu prüfenden Olivenöles, namentlich der Geruch, der Geschmack, die Farbe und die Consistenz desselben zu beachten.

Um den Geruch des zu prüfenden Oeles richtig wahrzunehmen, verreibe man entweder einige Tropfen desselben auf der inneren Handfläche, oder man erwärme einige Tropfen davon gelinde in einem Porcellanschälchen. In beiden Fällen vergleiche man den auftretenden Geruch mit dem, welchen ein notorisch ächtes Oel der gleichen Qualität unter den nämlichen Bedingungen entwickelt.

Der Geschmack des als Speiseöl und zu arzneilichen Zwecken dienenden Olivenöles sei ein milder, nur sehr wenig kratzender, jedoch durchaus nicht ranziger. Die Farbe der feinsten Olivenölsorten ist, wie oben bereits erwähnt, eine blassgelbe, die der etwas geringeren, aber immer noch als Speiseöl verwendbaren Sorten, eine gelbe. Das gewöhnliche, zur Herstellung von Pflastern dienende, meist etwas ranzig riechende und schmeckende Olivenöl besitze nur

eine gelbe oder gelbgrüne Farbe, während die der schlechtesten Sorten (Huile d'enfer etc.) eine gelbbraune bis braune ist.

Gutes, feines Olivenöl trübt sich bei + 6° C. gar nicht, oder doch nur äusserst wenig in Folge der Ausscheidung einiger Flocken festen Tripalmitins. Diese Ausscheidung ist um so grösser und findet das Erstarren des Olivenöles bei um so höherer Temperatur tatt, je höher die Temperatur und je stärker der Druck war, welche bei der Gewinnung desselben zur Anwendung gelangten.

Das specif. Gewicht feinen Olivenöls betrage bei 17,5° C. 0,915 bis 0,916.

In dünner Schicht mehrere Tage der Luft ausgesetzt, erleide das Olivenöl keine Verdickung — trocknende Oele —.

Elaidinprobe. In ein Reagensglas bringe man je 5 ccm des zu prüfenden Oeles und reiner Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,185, füge einige dünne Kupferdrehspäne (etwa 1 g) zu, schüttle die Masse durcheinander und stelle sie alsdann bei einer Temperatur von etwa 15° C. 12 Stunden bei Seite. Reines Olivenöl erleidet hierbei anfänglich nur eine weissliche Trübung und erstarrt nach 8 bis 12 Stunden vollständig zu einer weisslichen oder gelblichweissen, festen, krümlichen Masse. Bei Gegenwart fremder Oele färbt sich die Oelschicht unter diesen Bedingungen anfänglich röthlich — Sesamöl — oder bräunlich oder grünlich, und zeigt die schliesslich erstarrte Masse auch eine ähnliche Färbung. Bei Gegenwart beträchtlicherer Mengen trocknender Oele findet nur ein theilweises Erstarren der Oelschicht statt, und bleibt dieselbe daher mehr oder minder weich und salbenartig, oder ist von flüssigen, zuweilen gefärbten Oelschichten durchsetzt. Die Gegenwart nicht trocknender fremder Oele lässt sich bei dieser Probe nur durch die auftretenden, von dem ächten Olivenöle mehr oder minder abweichenden Färbungen erkennen, da auch sie unter diesen Bedingungen zu einer festen Masse erstarren. Dieses Erstarren der nicht trocknenden Oele beruht auf einem Uebergange des in denselben als Hauptbestandtheil enthaltenen flüssigen Oelsäureglycerids, des Trioleins, in das isomere, bei gewöhnlicher Temperatur feste Elaidinsäureglycerid, das Trielaidin.

Schüttelt man 5 Thle. reinen Olivenöles mit 1 Thl. eines erkalteten Gemisches gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser, so entsteht ein weisses Liniment, welches allmälig zu einer körnigen, weissen Masse erstarrt. Mit einem gleichen Volumen Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,4 geschüttelt, liefert reines Olivenöl ein blass-grünliches, allmälig blasser werdendes Liniment.

Rüböl und andere Cruciferenöle. Das bis zur völligen Geruch- und Geschmacklosigkeit gereinigte Rüböl bildet ein häufiges Verfälschungsmittel, sowohl des Olivenöles, als auch des Mohnöles und anderer fetter Oele. Die Erkennung dieser Verfälschung beruht auf dem Schwefelgehalte der Cruciferenöle. Obschon das reine Rüböl etc. beim kalten Pressen vollkommen schwefelfrei gewonnen wird, so enthält doch das Handelsproduct, welches heiss und unter Zusatz von Wasser gepresst wird, stets etwas schwefelhaltiges Cruciferenöl beigemengt. Zum Nachweise dieses Schwefelgehaltes löse man 1 bis 2 g des zu prüfenden Oeles in der doppelten Menge Aethers, füge 5 bis 10 Tropfen einer Lösung von 1 Thl. Silbernitrat in 50 Thln. Alkohol zu und lasse die Mischung einige Zeit in einem verschlossenen Glase stehen. Reines Olivenöl bleibt bei dieser Behandlungsweise unverändert, wogegen bei Anwesenheit eines schwefelhaltigen Oeles nach einiger Zeit eine dunklere Färbung und allmälig auch eine Abscheidung von Schwefelsilber eintritt (Schneider).

Denaturirtes Oel. Um den auf dem Olivenöle lastenden Eingangszoll zu ermässigen, pflegt dasselbe für gewisse Zwecke, wie zum Gebrauche als Haaröl etc., durch einen Zusatz von Rosmarinöl, Nelkenöl, Terpentinöl oder einem anderen ätherischen Oele denaturirt zu werden. Derartige Zusätze lassen sich meist schon durch den Geruch (vergl. oben) wahrnehmen. Sicherer gelingt der Nachweis durch nachstehende, von M. Burstyn angegebene Prüfungsmethode. Das zu prüfende Olivenöl werde mit einem gleichen Volume 90 procentigen Alkohols tüchtig durchgeschüttelt, die nach einigen Stunden abgeschiedene klare alkoholische Schicht abgehoben und der Destillation unterworfen. Das mit den Alkoholdämpfen übergehende ätherische Oel findet sich alsdann grösstentheils in den ersten Antheilen des Destillates und kann hierin auf folgende Weise nachgewiesen werden: Versetzt man die eine Hälfte des alkoholischen Destillates mit Wasser, so erfolgt, wenn der Zusatz an ätherischem Oele nicht weniger als 0,3 bis 0,5 Vol.-Proc. beträgt, eine Trübung; schichtet man die andere Hälfte desselben mit reiner concentrirter Schwefelsäure, so tritt an der Berührungsfläche eine farbige, bei Anwesenheit von Terpentinöl und Rosmarinöl rosenrothe, bei Anwesenheit von Nelkenöl eine rothviolette Zone auf. Letztere Reaction tritt noch ein, wenn das zu prüfende Olivenöl 0,085 bis 0,1 Vol.-Proc. jener ätherischen Oele enthält.

Paraffinöl, Harzöl. Das als Schmieröl verwendete geringe Olivenöl, ebenso wie auch andere zu dem gleichen Zwecke dienende fette Oele und zuweilen auch der Firniss, werden mit Paraffinöl oder Harzöl versetzt und hierdurch in ihren Eigenschaften mehr oder minder modificirt. Zum Nachweise derartiger Beimengungen verseife man bei mässiger Wärme 10 g des zu prüfenden Oeles mit einer Lösung von 3 g geschmolzenen Aetznatrons in 30 g Alkohol. Ist die Verseifung vollendet — sobald ein Zusatz einiger Tropfen Wassers in der klaren Lösung keine Trübung mehr verursacht —, so verdunste man den Alkohol bei mässiger Temperatur und extrahire die verbleibende Seife nach dem Erkalten und Zerkleinern mit Petroleumäther. Unterwirft man alsdann letzteren Auszug der Destillation im Wasserbade, so verbleiben Paraffin- und Harzöle als Rückstand. Die Anwesenheit dieser Oele macht sich meist schon durch ein eigenthümliches Fluoresciren des Petroleumätherauszuges bemerkbar.

Säuregehalt. Der Gehalt des Olivenöles an freien Fettsäuren beeinträchtigt namentlich die Verwendung desselben als Schmiermittel in hohem Grade, da Kupfer, Messing und selbst Eisen davon angegriffen werden. Zur Bestimmung des Säuregehaltes im Olivenöl oder in anderen fetten Oelen löse man 10 g des zu prüfenden Oeles in der 3- bis 4fachen Menge Aether, verdünne die Lösung mit absolutem Alkohol, füge der klaren Mischung einige Tropfen Phenolphtaleïn- oder Rosolsäurelösung (1 : 100) zu und setze alsdann unter Umschwenken so lange $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge (s. S. 484) zu, bis die Flüssigkeit eine blassrosa Färbung angenommen hat. Je 10 ccm verbrauchter $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge entsprechen alsdann 0,282 g Oelsäure: $C^{18}H^{34}O^2$, oder nach Burstyn einem Säuregrade.

Weisses Baumöl, *Oleum olivarum album,* wird bereitet durch Bleichen des naturellen Olivenöles im Sonnenlichte, oder durch Filtration desselben durch Thierkohle.

Rüböl, *Oleum rapae,* wird durch Auspressen der Samen des Rübsens und des Rapses, *Brassica rapa* und *B. napus,* die etwa $^2/_5$ ihres Gewichtes davon enthalten, gewonnen. Dasselbe ist ein gelbes oder gelbbraunes, ziemlich dick-

flüssiges Oel von eigenthümlichem Geruche und scharfem, unangenehmem Geschmacke. Das specif. Gewicht desselben beträgt bei 15° 0,913 bis 0,917. Es erstarrt bei einigen Grad unter Null. Die Reinigung des rohen Rüböles geschieht durch längere innige Berührung mit etwa 1 Proc. concentrirter Schwefelsäure, die vor dem Zusatze mit einem gleichen Volume Wassers verdünnt wird. Aus der auf diese Weise resultirenden braunschwarzen dicken Masse wird alsdann das Rüböl durch mehrstündige Einwirkung von Wasserdampf und Absetzenlassen wieder abgeschieden.

Noch vollständiger gelingt die Reinigung des Rüböles durch Behandeln desselben mit Wasserdampf bei 120 bis 130° C. und darauf folgendes Schütteln mit verdünnter Sodalösung — *huile blanche* —.

Das Rüböl findet Anwendung als Brennöl und Schmieröl, sowie zur Fabrikation von Schmierseife, zum Einfetten der Wolle und des Leders etc.

Ueber die Prüfung des Rüböls auf Paraffinöl etc. s. S. 499.

Dem Rüböl sehr ähnlich ist das Colzaöl oder Kohlsaatöl, welches aus den Samen von *Brassica campestris* gewonnen wird. Dasselbe hat ein specif. Gewicht von 0,914 bei 15° C. Es erstarrt erst bei — 6° C.

Das fette Oel des schwarzen Senfs (etwa 20 Proc. der Samen von *Sinapis nigra*) ist ein gelbes, ziemlich dickflüssiges Liquidum vom specif. Gewichte 0,917 bis 0,920 bei 15° C. Dasselbe erstarrt erst bei — 17° C. Es enthält die Glyceride der Stearinsäure, Oelsäure und Erucasäure. Das fette Oel des weissen Senfes (etwa 30 Proc. der Samen von *Sinapis alba*) ist dem des schwarzen Senfes sehr ähnlich. Es besitzt ein specif. Gewicht von 0,915 bei 15° C. und erstarrt bei — 16° C.

Das Rüböl, Colzaöl, die fetten Senföle, sowie andere aus Cruciferensamen gewonnene fette Oele enthalten gewöhnlich kleine Mengen schwefelhaltiger Verbindungen (über deren Nachweis s. S. 498).

Die Anwendung des fetten Senföles und des Colzaöles gleicht der des Rüböles.

Erdnussöl, Arachisöl ist in einer Menge von etwa 30 Proc. in den Samen von *Arachis hypogaea*, einer in Brasilien und im Orient heimischen, in Südfrankreich und in Spanien cultivirten, krautartigen Papilionacee enthalten. Dasselbe ist ein mehr oder minder gelbgefärbtes Oel von mildem Geruche und Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,916 bis 0,917. Es erstarrt bei — 3 bis 4° C. Ausser Triolein enthält es besonders das Glycerid der Arachinsäure, Triarachin: $C^3H^5(O.C^{20}H^{39}O)^3$, und das Glycerid der Hypogaeasäure, Trihypogaein: $C^3H^5(O.C^{16}H^{29}O)^3$. Das Erdnussöl dient als Speiseöl und als Material zur Seifenfabrikation.

Beenöl, Behenöl wird aus den Behennüssen (*Moringia nux Behen*) durch Auspressen gewonnen — etwa 25 Proc. —. Farbloses oder blassgelbliches, geruch- und geschmackloses, sehr langsam ranzig werdendes Oel, welches gegen + 15° C. erstarrt. Sein specif. Gewicht beträgt 0,912. Es besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure, Behensäure und einer kohlenstoffreicheren, erst bei 83° C. schmelzenden Säure.

Baumwollensamenöl wird aus den Samen der Baumwollenstaude, *Gossypium herbaceum*, durch Auspressen in der Wärme gewonnen (15 bis 18 Proc.). Um das rohe, braunroth gefärbte Oel von Farbstoff und Schleim zu befreien, wird dasselbe mit verdünnter Natronlauge oder mit Sodalösung behandelt und alsdann mit Wasserdampf oder mit heissem Wasser gewaschen. Die besten Sorten des gereinigten Baumwollensamenöles sind dem Olivenöle an Geruch und Geschmack sehr ähnlich. Es besitzt bei 15° ein specif. Gewicht

von 0,926 bis 0,930 und erstarrt gegen 0°. Dasselbe dient als Brennöl, zur Darstellung von Seife, sowie zur Verfälschung des Olivenöls.

Das Buchheckernöl, welches aus den Samen der Rothbuche gewonnen wird, bildet ein hellgelbes, fast geruchloses, mild schmeckendes Oel vom specif. Gewichte 0,920 bis 0,922 bei 15°. Es erstarrt erst gegen — 17,5° C. Dasselbe dient als Speiseöl, sowie zur Verfälschung des Olivenöls, Mandelöls und Mohnöls.

Das Haselnussöl wird aus den geschälten Nüssen von *Corylus avellana* (etwa 50 Proc.) als ein dickflüssiges, blassgelbes, geruchloses, mild schmeckendes Oel vom specif. Gewichte 0,924 bei 15° C. gewonnen. Dasselbe dient zuweilen als Haaröl.

---

b. Trocknende Oele.

Leinöl.

Oleum lini.

In dem Leinsamen, dem Samen von *Linum usitatissimum*, sind gegen 30 Proc. fetten Oeles enthalten, von denen der grösste Theil durch starkes Auspressen daraus gewonnen wird. Das kalt gepresste, frische Leinöl ist von hellgelber Farbe, von mildem Geschmacke und schwachem Leingeruche, wogegen das heiss gepresste Leinöl ein dunkelgelbes bis gelbbraunes, scharf riechendes und schmeckendes Liquidum bildet. Das specif. Gewicht des Leinöles schwankt bei 15° C. zwischen 0,935 bis 0,94. Es erstarrt bei — 18 bis — 20° noch nicht. Salpetrige Säure oder Untersalpetersäure bringen das Leinöl nicht zum Erstarren (vergl. Elaïdinprobe S. 498).

Seiner Zusammensetzung nach besteht das Leinöl etwa zu $^{8}/_{10}$ bis $^{9}/_{10}$ aus dem Glyceride der Leinölsäure, der Rest setzt sich zusammen aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und Myristinsäure.

Wird das Leinöl in dünner Schicht der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so trocknet es unter Vermehrung seines Gewichtes allmälig ein zu einer durchsichtigen, harzartigen, elastischen, beim Erhitzen nicht schmelzenden Masse, welche im Gegensatze zu dem ursprünglichen Leinöle sich nicht mehr in Aether, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff löst — Linoxin —. Das Trocknen des Leinöles wird wesentlich beschleunigt, wenn es verrieben mit etwas Bleioxyd der Luft ausgesetzt wird, oder wenn dasselbe zuvor mit Bleioxyd, Zinkoxyd oder Mangansuperoxydhydrat gekocht und alsdann durch Absetzenlassen geklärt worden ist. Das Leinöl nimmt hierbei Spuren von Blei, Zink und Mangan auf und wird hierdurch zu noch schnellerem Trocknen befähigt. Derartig präparirtes Leinöl findet als Leinölfirniss ausgedehnte Verwendung, und zwar sowohl zum directen Anstreichen, um die betreffenden Gegenstände mit einem Ueberzuge zu bekleiden, der sie gegen Luft und

Feuchtigkeit schützt, als auch verrieben mit Bleiweiss, Zinkweiss etc. in Gestalt der Oelfarben.

Lässt man das Leinöl in einem geräumigen Kessel einige Zeit lang kochen, so geht es allmälig, unter Entwickelung reichlicher Mengen brennbarer, unangenehm riechender Dämpfe, in eine zähe, klebende, dickflüssige, sehr rasch trocknende Masse über, welche zur Herstellung der Buchdruckerschwärze dient.

Schwefel löst sich in siedendem Leinöl in reichlicher Menge — bis zu 25 Proc. — auf und vereinigt sich damit zu einer braunrothen, nach dem Erkalten zähen, in Terpentinöl und anderen ätherischen Oelen löslichen Masse (vergl. I. anorg. Thl., S. 135).

Die Leinölsäure: $C^{16}H^{26}O^2$ (Linoleïnsäure), welche in dem Leinöle in Gestalt ihres Glycerinäthers enthalten ist, bildet im freien Zustande ein schwach gelbes, dünnflüssiges, bei — 18° C. noch nicht erstarrendes, leicht in Aether, weniger in Alkohol lösliches Oel vom specif. Gewichte 0,9206 bei 14° C. Der Luft ausgesetzt, nimmt sie begierig Sauerstoff auf. Salpetrige Säure und Untersalpetersäure führen die Leinölsäure nicht in eine feste Verbindung über.

Um die Leinölsäure zu gewinnen, verseift man Leinöl mit Natronlauge, reinigt die gebildete Seife durch wiederholtes Aussalzen, löst letztere alsdann in viel Wasser und fällt die Lösung mit Chlorcalcium. Das auf diese Weise abgeschiedene leinölsaure Calcium wird nach dem Abpressen und Trocknen in Aether gelöst, durch Salzsäure zerlegt und die Leinölsäure durch Verdunsten des Aethers gewonnen.

Als Arzneimittel findet das Leinöl nur eine beschränkte Anwendung, dagegen findet es ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Leinölfirniss, Buchdruckerschwärze und Schmierseife.

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauche dienende Leinöl sei von hellgelber oder gelber Farbe und besitze einen milden, durchaus nicht ranzigen Geruch und Geschmack. Bei — 18 bis 20° C. werde es nicht fest, ebenso wenig erstarre es unter dem Einflusse von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure (s. Elaïdinprobe S. 498).

In dünner Schicht auf einer Glasplatte ausgebreitet und an einen warmen Ort gestellt, erstarre das zu prüfende Leinöl nach einiger Zeit zu einer harten, durchsichtigen, harzartigen, durchaus nicht schmierigen Masse: nicht trocknende Oele —.

Verfälschungen mit nicht trocknenden Oelen würden sich in dem Leinöl auch durch das leichtere Erstarren bei niederer Temperatur, sowie durch die Elaïdinprobe, bei welcher das Leinöl nicht fest wird, zu erkennen geben. Ueber die Prüfung auf Rüböl und andere Cruciferenöle, sowie über den Nachweis von Paraffinöl und Harzöl siehe unter Olivenöl.

Hanföl wird aus den Samen von *Cannabis sativa* in einer Menge von etwa 30 Proc. durch Auspressen gewonnen. Es ist ein gelbgrünes, leicht trocknendes, hanfartig riechendes, mild schmeckendes Oel vom specif. Gewichte 0,927 bei 15° C., welches bei — 20° C. noch nicht erstarrt. Dasselbe dient zur Darstellung von Schmierseife.

Mohnöl.

Oleum papaveris.

Die Samen von *Papaver somniferum* enthalten etwa 50 Proc. fettes Oel, von denen $^2/_3$ durch kaltes Pressen, der Rest durch Pressen unter Anwendung von Wärme gewonnen wird. Dasselbe ist ein blassgelbes, leicht trocknendes, dünnflüssiges Oel von sehr schwachem Geruche und mildem, etwas süsslichem Geschmacke. Das specif. Gewicht desselben beträgt bei 15° C. 0,925. Es erstarrt bei — 18° C. Salpetrige Säure und Untersalpetersäure bringen dasselbe nicht zum Erstarren. In seiner Zusammensetzung steht das Mohnöl dem Leinöl sehr nahe, indem es ebenso wie dieses als Hauptbestandtheil das Glycerid der Leinölsäure enthält.

Das Mohnöl dient besonders als Speiseöl.

Prüfung. Das Mohnöl sei von blassgelber Farbe, von dünnflüssiger Beschaffenheit, von schwachem, durchaus nicht ranzigem Geruche und mildem Geschmacke. Das specif. Gewicht übersteige 0,925 bei 15° C. nicht. Schüttelt man 5 Thle. des zu prüfenden Mohnöles mit 1 Thl. eines erkalteten Gemisches aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure, concentrirter Schwefelsäure und Wasser, so liefert es ein röthliches Liniment. Mit einem gleichen Volumen Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,4 geschüttelt, erzeugt das reine Mohnöl ein röthliches Liniment. Ueber die sonstige Prüfung siehe unter Leinöl.

Das Wallnussöl, welches aus den Kernen von *Juglans regia* gewonnen wird (50 bis 60 Proc.), ähnelt in seinem Verhalten sehr dem Mohnöl. Es ist ein trocknendes, grünliches, bald hellgelb werdendes, geruchloses Oel von mildem, nussartigem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt 0,923 bis 0,925 bei 15° C. Es erstarrt bei — 18° C. Dasselbe dient bisweilen als Speiseöl. Ueber sein Verhalten zu Salpetersäure und Salpeter-Schwefelsäure s. unter Mandelöl.

Ricinusöl.

Syn.: *Oleum ricini*, *oleum castoris*, *oleum palmae christi*, Castoröl.

Die von der Schale befreiten, weichen Kerne der Samen von *Ricinus communis*, einer in Ostindien heimischen, im südlichen Europa cultivirten Euphorbiacee, enthalten etwa 50 Proc. fetten Oeles, welches daraus durch Auspressen, besonders in Bengalen, Italien, Frankreich und England, leicht gewonnen wird. Der Versandt geschieht meist in viereckigen, würfelförmigen Blechgefässen — Canistern —. Das kalt gepresste Ricinusöl ist ein nahezu farbloses und geruchloses, dickflüssiges Liquidum von mildem, sehr wenig kratzendem Geschmacke; das heissgepresste, gewöhnlich nur im Handel befindliche, ist dagegen schwach gelblich gefärbt und besitzt einen eigenthümlichen Geruch und einen besonderen, mehr oder minder kratzenden Geschmack. Sein specif. Gewicht beträgt

bei 15° C. 0,9615. In der Kälte scheiden sich daraus wenige krystallische Flocken aus; bei — 18° C. findet ein vollständiges Erstarren zu einer weissen, butterartigen Masse statt. In dünner Schicht ausgebreitet, trocknet das Ricinusöl langsam zu einer harzartigen Masse ein. In Berührung mit salpetriger Säure oder Untersalpetersäure erstarrt es allmälig zu einer festen Masse (vergl. Elaïdinprobe S. 498).

Das Ricinusöl enthält, neben kleinen Mengen von Tristearin und Tripalmitin, als Hauptbestandtheil das Glycerid der Ricinölsäure, das Ricinoleïn: $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O^2)^3$. Von allen anderen fetten Oelen unterscheidet es sich durch seine Löslichkeit in jeder Menge absoluten Alkohols und in Eisessig. Auch in Alkohol von 90 bis 91 Proc. ist dasselbe löslich: bei 15° C. erfordert 1 Thl. Ricinusöl 4 bis 5 Thle., bei 25° C. nur 2 Thle. Alkohol zur Lösung.

Bei der trocknen Destillation erleidet das Ricinusöl eine complicirte Zersetzung, indem etwa $^1/_3$ des angewendeten Oeles in Gestalt von Zersetzungsproducten — Oenanthol: $C^7H^{14}O$, Oenanthsäure: $C^7H^{14}O^2$, Acrolein: C^3H^4O, Wasser und festen Fettsäuren — übergeht, während $^2/_3$ desselben als eine voluminöse, zähe Masse in der Retorte zurückbleiben. Weit einfacher und ergiebiger gestaltet sich die Destillation, wenn dieselbe bei vermindertem Drucke stattfindet. Destillirt man Ricinusöl z. B. bei einem Drucke von nur 100 mm, so erhält man neben wenig wässeriger Flüssigkeit ein farbloses, öliges Destillat, dessen Menge meist zwischen $^1/_3$ und $^1/_2$ vom Volumen des angewendeten Oeles schwankt, während der Destillationsrückstand zu einer schwammigen Masse erstarrt. Das übergegangene Oel besteht etwa zur Hälfte aus Oenanthol (s. S. 226), welches daraus nach dem Trocknen, durch wiederholte Rectification, am besten im luftverdünnten Raume leicht rein erhalten werden kann. Der Rest des öligen Destillates besteht im Wesentlichen aus der der Oelsäurereihe angehörenden Undecylensäure: $C^{11}H^{20}O^2$, so dass die beiden Hauptzersetzungsproducte, welche bei der Ricinusöldestillation auftreten, als unmittelbare Zersetzungsproducte der Ricinölsäure erscheinen:

$$\underset{\text{Ricinölsäure}}{C^{18}H^{34}O^3} = \underset{\text{Oenanthol}}{C^7H^{14}O} + \underset{\text{Undecylensäure}}{C^{11}H^{20}O^2}$$

Wird das Ricinusöl mit Kalihydrat verseift und die ausgesalzene, getrocknete Seife vorsichtig destillirt, so wird ebenfalls als Hauptproduct Oenanthol gebildet. Destillirt man dagegen jene Kaliseife mit einem Ueberschusse von Kalihydrat und unterbricht die Destillation, sobald die Temperatur auf 250° C. gestiegen ist, so geht nur wenig Oenanthol und Heptylalkohol über, wogegen als Hauptproduct, unter Entwickelung von Wasserstoff, secundärer Octylalkohol: $C^8H^{17}.OH$ (siehe S. 179), und Methyl-Hexylketon: $CH^3—CO—C^6H^{13}$, gebildet werden. Als Destillationsrückstand verbleibt sebacinsaures Kalium: $C^8H^{16}\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases}$:

$C^{18}H^{33}KO^3 + KOH + H^2O = C^8H^{17}.OH + C^{10}H^{16}K^2O^4 + 2H$

Ricinölsaures Kalium — Sec. Octylalkohol — Sebacinsaures Kalium

$C^{18}H^{33}KO^3 + KOH + H^2O = C^8H^{16}O + C^{10}H^{16}K^2O^4 + 4H$

Ricinölsaures Kalium — Methyl-Hexylketon — Sebacinsaures Kalium

Um die Ricinölsäure, welche in Gestalt ihres Glycerides, wie bereits erwähnt, in dem Ricinusöle vorhanden ist, frei darzustellen, verseift man das Ricinusöl mit Natronhydrat, löst die ausgesalzene und abgepresste Seife in etwa der 6- bis 8fachen Menge Wassers auf und fügt so viel Chlorcalciumlösung zu, dass etwa nur $1/3$ der ganzen Masse in Calciumsalz verwandelt wird. Der hierdurch erzeugte Niederschlag, welcher hauptsächlich aus den Calciumsalzen der die Ricinölsäure im Ricinusöle begleitenden Fettsäuren besteht, wird abfiltrirt und das Filtrat alsdann vollständig mit Chlorcalciumlösung ausgefällt. Das so gewonnene ricinölsaure Calcium ist hierauf nach dem Abpressen durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Alkohol zu reinigen, dann mit verdünnter Salzsäure zu zersetzen und die abgeschiedene Ricinölsäure mittelst Aether aufzunehmen.

Die Ricinölsäure: $C^{18}H^{34}O^3$, ist ein dickflüssiges, blassgelbliches, geruchloses, in Alkohol und in Aether leicht lösliches, sauer reagirendes Oel vom specif. Gewichte 0,94 bei 15°. Unter 0° erstarrt sie zu einer körnig-krystallinischen Masse. Salpetrige Säure führt dieselbe in die isomere, in Nadeln krystallisirende, bei 50° schmelzende Ricinelaïdinsäure über.

Schüttelt man Ricinölsäure mit Wasser zu einer Emulsion an und trägt in die im Wasserbade erhitzte Mischung Jod und Phosphor allmälig ein, so führt der gebildete Jodwasserstoff sie in ölige Jodstearidensäure: $C^{18}H^{33}JO^2$, über, die ihrerseits durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) in Stearinsäure: $C^{18}H^{36}O^2$, umgewandelt wird:

$$C^{18}H^{34}O^3 + HJ = H^2O + C^{18}H^{33}JO^2$$
$$C^{18}H^{33}JO^2 + 4H = HJ + C^{18}H^{36}O^2$$

Die Ricinölsäure findet sich ausser im Ricinusöle im Oele von *Jatropha Curcas* und wahrscheinlich auch in dem Oele einiger anderer, dem *Ricinus* verwandten Euphorbiaceen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Ricinusöles ergiebt sich durch die Farbe: farblos, mit einem Stich ins Gelbliche —, die nahezu vollständige Geruchlosigkeit, den milden, nur sehr wenig kratzenden Geschmack, das specif. Gewicht: 0,9615 bei 15° C. —, und die Löslichkeit in 2 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. bei 25° C.

Das Ricinusöl findet als Abführmittel arzneiliche Anwendung.

Zu den trocknenden Oelen gehören ferner das Sonnenblumenöl — Oel der Samen von *Helianthus annuus* —, welches ein specif. Gewicht von 0,9262 bei 15° C. besitzt und bei — 16° C. erstarrt; das Traubenkernöl — Oel der Kerne von *Vitis vinifera* — vom specif. Gewichte 0,920 bei 15° C.; das Oel der Kürbissamen (von *Curcubita pepo*); das Oel der Wausamen (von *Reseda luteola*); das Oel von *Madia sativa*, etc.

Unbestimmte Oele.

Als unbestimmte Oele bezeichnet man solche fette Oele, welche bezüglich ihres Verhaltens an der Luft in der Mitte stehen zwischen den trocknenden und den nicht trocknenden Oelarten.

Crotonöl.

Oleum crotonis, *oleum tiglii*, Granatillöl.

Die von der Schale befreiten Samenkerne von *Croton tiglium*, einer im südlichen Asien einheimischen Euphorbiacee, enthalten etwa 50 Proc. fetten Oeles, von denen etwas mehr als die Hälfte durch Auspressen gewonnen wird. Häufig geschieht jedoch die Darstellung des Crotonöles auch in der Weise, dass man die zerkleinerten Samen mit Schwefelkohlenstoff extrahirt und den so erhaltenen Auszug nach dem Filtriren durch Destillation von Schwefelkohlenstoff befreit. Auf letztere Weise wird die Gesammtmenge des in den Samen vorhandenen Oeles gewonnen.

Von den nach beiden Bereitungsweisen gewonnenen Oelen ist das durch einfaches Auspressen erzeugte als das wirksamere zu betrachten. Noch wirksamer ist das durch Alkohol ausgezogene und durch Destillation von Alkohol befreite Oel, oder derjenige Theil des käuflichen Oeles, welcher demselben durch Schütteln mit dem 3- bis 4fachen Volume Alkohols entzogen wird.

Das Crotonöl ist ein braunes bis dunkelbraunes, dickflüssiges Oel von schwachem, eigenthümlichem Geruche und scharfem, schmerzhaft brennendem Geschmacke! Auf der Haut ruft das Crotonöl schmerzhafte Entzündungen hervor. Innerlich angewendet, bewirkt es, selbst in sehr kleinen Dosen (0,03 bis 0,05 g) heftiges Laxiren, in etwas grösserer Menge verursacht es starke Entzündung der Schleimhaut, ja sogar den Tod. Das specif. Gewicht schwankt je nach der Bereitungsweise zwischen 0,940 und 0,950. Der Luft ausgesetzt, verwandelt es sich allmälig in eine dicke, zähe Masse. Bei Berührung mit salpetriger Säure oder mit Untersalpetersäure wird das Crotonöl nicht fest. Je nach dem Alter und der Bereitungsweise erfordert das Crotonöl verschiedene Mengen Alkohols (30 bis 60 Thle.) zur Auflösung.

Das Crotonöl enthält die Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Valeriansäure, Isobuttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Methylcrotonsäure (Tiglinsäure), sowie anderer flüchtiger, der Oelsäurereihe angehörender Säuren. Ein kleiner Theil dieser Säuren scheint im freien Zustande darin enthalten zu sein und hierdurch zum Theil die saure Reaction des Crotonöls zu bedingen. Die drastische Wirksamkeit des Crotonöles scheint auf dem Vorhandensein

einer leicht zersetzbaren, öligen Substanz, welche den Charakter einer schwachen Säure trägt, zu beruhen. Diese als Crotonol oder Crotonolsäure bezeichnete Substanz ist im freien Zustande in den Crotonsamen und dem daraus dargestellten Oele enthalten und kann beiden durch Extrahiren mit Alkohol entzogen werden.

Sesamöl.

Oleum sesami.

Das Sesam- oder Flachsdotteröl wird aus dem Samen von *Sesamum orientale*, einer in Ostindien heimischen, im südlichen Europa cultivirten Bignoniacee (Ausbeute 60 bis 70 Proc.) gewonnen. Es ist ein blassgelbes bis goldgelbes, fast geruchloses, mild schmeckendes Oel vom specif. Gewichte 0,921 bis 0,923 bei 15° C. Bei — 5° erstarrt es zu einer salbenartigen Masse. In Berührung mit salpetriger Säure oder mit Untersalpetersäure färbt es sich zunächst roth und erstarrt schliesslich zu einer röthlichen, festen Masse (s. Elaïdinprobe S. 498). Ueber sein Verhalten gegen Salpetersäure und Salpeter-Schwefelsäure s. S. 495 u. 496.

Das Sesamöl, welches in der Mitte steht zwischen den trocknenden und nicht trocknenden Oelen, dient als Speiseöl, zu cosmetischen Zwecken, sowie zur Herstellung von Seife.

Das Leindotteröl oder deutsche Sesamöl wird aus den Samen von *Camelina sativa* oder *Myagrum sativum* gewonnen. Es ist ein goldgelbes, fast geruchloses Oel vom specif. Gewichte 0,925. Dasselbe erstarrt erst bei — 18° C. Bei der Elaïdinprobe zeigt es nicht die für das Sesamöl charakteristische Rothfärbung.

II. Aether zwei- und dreibasischer Säuren.

Von den zusammengesetzten Aethern (s. S. 446) zwei- und dreibasischer Säuren sind nur solche mit einwerthigen Alkoholradicalen bekannt. Dieselben entstehen durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die erwärmte Lösung der zu ätherificirenden Säure in dem betreffenden Alkohole (vergl. S. 462).

Oxalsäure-Methyläther: $\begin{array}{l} CO.OCH^3 \\ | \\ CO.OCH^3 \end{array}$, kann auch durch Destillation von Kaliumoxalat, Methylalkohol und Schwefelsäure (s. S. 133) gewonnen werden. Er krystallisirt in glänzenden, bei 51° C. schmelzenden Blättern. Er siedet bei 162° C. Der Oxalsäure-Aethyläther: $\begin{array}{l} CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}$, ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,0824 bei 15° C., welche bei 186° C. siedet.

Bernsteinsäure-Methyläther: $C^2H^4\begin{cases}CO.OCH^3\\CO.OCH^3\end{cases}$, ist eine krystallinische, bei 20° C. schmelzende Masse: Bernsteinsäure-Aethyläther: $C^2H^4\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, eine bei 217° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,0718 bei 0°.

Der Tricarballylsäure-Aethyläther: $C^3H^5(CO.OC^2H^5)^3$, siedet gegen 300° C.

Die Aethersäuren (s. S. 446), welche sich von den zwei- und dreibasischen organischen Säuren ableiten, sind im freien Zustande nur wenig bekannt. Ihre Kaliumsalze entstehen durch Einwirkung der alkoholischen Lösung einer äquivalenten Menge Aetzkali auf die entsprechenden neutralen Aether.

III. Aether der Alkoholsäuren.

Die zusammengesetzten Aether der Säuren der Milchsäurereihe entstehen durch Erhitzen eines Gemenges der zu ätherificirenden Säure, oder besser noch ihres Anhydrides mit dem betreffenden Alkohol.

Der Glycolsäure-Aethyläther: $CH^2\begin{cases}OH\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, siedet bei 155° C.; der Aethylidenmilchsäure-Aethyläther: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, bei 156° C. Isomer mit diesen neutralen Aethern sind die den Charakter einer einbasischen Säure tragenden alkylirten Säuren der Milchsäurereihe, d. h. Alkoholsäuren, in denen nur der Wasserstoff der Alkoholhydroxylgruppe durch ein einwerthiges Alkoholradical ersetzt ist, z. B.:

$$CH^2\begin{cases}OH\\CO.OC^2H^5\end{cases} \qquad CH^2\begin{cases}OC^2H^5\\CO.OH\end{cases}$$

Glycolsäure-Aethyläther — Aethylglycolsäure

Letztere Verbindungen entstehen durch Einwirkung der Natriumalkylate auf die Monohalogensubstitutionsproducte der entsprechenden Fettsäuren, z. B.:

$$CH^2Cl—CO.OH + C^2H^5.ONa = CH^2\begin{cases}O.C^2H^5\\CO.OH\end{cases} + NaCl$$

Monochloressigsäure — Natriumäthylat — Aethylglycolsäure — Chlornatrium

Lässt man die Natriumalkylate auf die Aether der halogensubstituirten Fettsäuren einwirken, so entstehen ätherartige Verbindungen, welche aufzufassen sind als Alkoholsäuren, in denen der Wasserstoff sowohl des Alkohol-, als auch des Säurehydroxyls durch Alkoholradical ersetzt ist, z. B.:

$$C^2H^4Cl—CO.OC^2H^5 + C^2H^5.ONa = C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases} + NaCl$$

Monochlorpropionsäure-Aethyläther — Natriumäthylat — Aethylmilchsäure-Aethyläther — Chlornatrium

Aepfelsäure-Aethyläther: $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, entsteht bei der Sättigung einer erwärmten alkoholischen Lösung von Aepfelsäure mit Chlorwasserstoff als eine nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Ueber Aepfelsäure-Triäthyläther: $C^2H^3(OC^2H^5)\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, s. S. 426.

Weinsäure-Aethyläther: $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, wird gebildet bei der Sättigung einer abgekühlten alkoholischen Lösung von Weinsäure mit Chlorwasserstoff. Derselbe ist eine, nur bei vermindertem Druck ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit. Der saure Weinsäure-Aethyläther: $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OH\end{cases}$, entsteht als eine zerfliessliche, krystallinische Masse beim Verdunsten einer Lösung von Weinsäure in Alkohol.

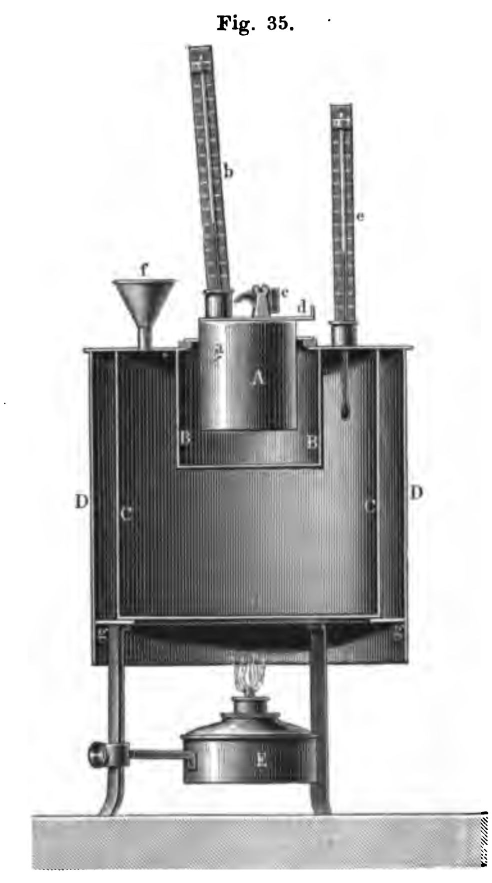
Citronensäure-Aethyläther: $C^3H^4(OH)(CO.OC^2H^5)^3$, wird entsprechend den Aethern der Aepfel- und Weinsäure dargestellt. Er bildet eine farblose, unter geringer Zersetzung bei 283° C. siedende Flüssigkeit.

Nachtrag zur Prüfung des Petroleums.

(Zu Seite 81.)

Wie bereits Seite 81 erörtert, ist die Bestimmung des **Entflammungspunktes** (*Flashing point*), d. h. desjenigen Temperaturgrades, bei welchem das Petroleum an die über ihm befindliche Luft so viel Dämpfe abgiebt, dass ein entflammbares Gemisch entsteht, für die Beurtheilung der Brauchbarkeit des Leuchtpetroleums von grosser Wichtigkeit. Behufs Erzielung übereinstimmender Resultate ist zur Bestimmung des Entflammungspunktes des Leuchtpetroleums, nach dem neuesten Abkommen, für Amerika, England und das Deutsche Reich der von Abel construirte Apparat (Fig. 35) acceptirt worden. Die Einrichtung und der Gebrauch dieses Prüfungsapparates sind folgende:

Fig. 35.



In dem kupfernen, auf einem eisernen Dreifusse sitzenden, cylindrischen Mantel *DD* ist ein aus den beiden kupfernen Cylindern *CC* und *BB* gebildetes Wasserbad so eingesetzt, dass es oben denselben abschliesst, indem beide Cylinder *BB* und *CC* oben an eine runde, über dieselben beiderseits hervorragende Kupferplatte angelöthet sind. In der Mitte dieser Kupferplatte befindet sich eine kreisförmige, mit einem Ebenholzringe eingefasste Oeffnung, in welche der messingene Oelbehälter *A* in den lufterfüllten Hohlraum *BB* eingesenkt wird. *f* dient zum Füllen des Wasserbades *CC*; *e* zum Messen der darin befindlichen Temperatur. Der Oelbehälter *A* trägt im Inneren eine Einfüllmarke *a*; oben ist derselbe durch einen dicht schliessenden Deckel abgeschlossen, durch den das Thermometer *b* in das Innere hinabreicht, und auf dem sich die Lampe *c* befindet. In dem Deckel des Oelbehälters *A* finden sich ferner drei rechteckige Oeffnungen, welche durch einen mit entsprechenden Ausschnitten versehenen Schieber *d* geschlossen und geöffnet werden können. Die Lampe *c**) ist an zwei Stützen so aufgehängt, dass sie sich

*) An Stelle der Oellampe *c* befindet sich in den neueren Apparaten ein Messingröhrchen mit Flammenspitze, welches mit der Leuchtgasleitung zu verbinden ist.

um ihre horizontale Axe dreht und beim Aufziehen des Schiebers *d* durch einen an letzterem befindlichen Stift in eine solche Stellung gebracht wird, dass die Schnauze gerade bis auf die mittlere frei werdende Oeffnung des Deckels hinabreicht (Fig. 36). Beim Zurückschieben des Schiebers *d* kehrt die Lampe in die ursprüngliche Stellung zurück.

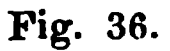


Fig. 36.

Behufs Ausführung der Prüfung fülle man das Wasserbad *CC* durch den Trichter *f* so weit mit Wasser, dass letzteres aus einer oben angebrachten Ausmündung wieder ausfliesst, erwärme es durch die Spirituslampe *E* auf etwa 54° C. und senke alsdann den mit dem zu prüfenden Petroleum bis zur Marke *a* gefüllten Behälter *A*, nachdem er mit dem Deckel verschlossen ist, ein. Das Flämmchen der Lampe *c* sei nicht ganz 4 mm lang. Sobald das Thermometer *b* 19° C. zeigt, beginnt man mit der Prüfung, indem man von 1 zu 1 oder von 2 zu 2° den Schieber *d* öffnet und schliesst und hierdurch die Flamme der Lampe *c* mit den Dämpfen des in *A* befindlichen Petroleums in Berührung bringt. Das Oeffnen geschieht derartig, dass der Schieber *d* während dreier Schwingungen eines für diesen Zweck aufgestellten Pendels langsam aufgezogen und während der vierten Schwingung rasch wieder geschlossen wird.

Die Temperatur, bei der man während eines solchen Oeffnens eine Entflammung der in dem oberen Theile von *A* befindlichen Dämpfe beobachtet, gilt als Entflammungspunkt. Bei Prüfung sehr flüchtiger Oele ist der Luftraum *BB* mit kaltem Wasser zu füllen, bei sehr schweren Oelen dagegen mit Wasser von etwa 50° C.

Nach den jüngsten Vereinbarungen gilt ein Petroleum für feuergefährlich, sobald sein Entflammungspunkt in dem Abel'schen Apparate unter 30° C. liegt.

Der Entzündungspunkt (*Burning point*), d. h. derjenige Temperaturgrad, bei welchem durch Annäherung einer kleinen Flamme das Petroleum selbst sich entzündet und weiterbrennt, pflegt gegenwärtig nur noch sehr selten ermittelt zu werden.

---

m. Acrylverbindungen.

Mit dem Namen „Acrylverbindungen" fasst man eine Gruppe organischer Körper zusammen, welche sich von den entsprechenden Gliedern der Fettkörpergruppe durch einen Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden, z. B.:

$C^3H^5.OH$	$C^3H^7.OH$	$C^3H^4O^2$	$C^3H^6O^2$
Allylalkohol	Propylalkohol;	Acrylsäure	Propionsäure

Dieser Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff bedingt, dass in den Acrylverbindungen zwei Kohlenstoffatome durch eine doppelte Bindung vereinigt sind, während in den Gliedern der Fettkörpergruppe sämmtliche Kohlenstoffatome sich nur in einfacher Bindung befinden (vergl. S. 44), z. B.:

$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
|	|	|	|
CH	CH^2	CH	CH^2
||	|	||	|
CH^2	CH^3	CH^2	CH^3
Allylalkohol	Propylalkohol	Acrylsäure	Propionsäure

Durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff werden nur einige der Acrylverbindungen, unter Aufhebung der doppelten Bindung, in die correspondirenden Glieder der Fettkörpergruppe übergeführt. Leichter vollzieht sich diese Umwandlung beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Mit Halogenwasserstoff und mit den Halogenen selbst, besonders mit Brom, verbinden sich die Acrylverbindungen direct durch einfache Addition, unter Bildung von Halogensubstitutionsproducten der entsprechenden Fettkörper, z. B.:

$C^3H^5.OH$	+	HCl	=	$C^3H^6Cl.OH$
Allylalkohol		Chlorwasserstoff		Monochlorpropylalkohol
$C^{18}H^{34}O^2$	+	2 Br	=	$C^{18}H^{34}Br^2O^2$
Oelsäure		Brom		Dibromstearinsäure

1. Alkohole: $C^nH^{2n-1}.OH$.

Von den Alkoholen, welche der Gruppe der Acrylverbindungen angehören, ist vorläufig nur einer näher bekannt, nämlich der einatomige Allylalkohol: $C^3H^5.OH$. In Folge der doppelten Bindung, welche zwischen zwei Atomen Kohlenstoff vorhanden ist, fungirt das in dem Allylalkohol und den davon abgeleiteten Allylverbindungen*) enthaltene

*) Benannt nach dem Vorkommen in den Alliumarten.

Radical $\overset{I}{C^3H^5}$: **Allyl**, nur als ein einwerthiges, wogegen das isomere, in dem Glycerin und den Glycerinabkömmlingen enthaltene Radical $\overset{III}{C^3H^5}$: Glyceryl, als ein dreiwerthiges functionirt:

Allyl (einwerthig)	Glyceryl (dreiwerthig)
CH^2	CH^2-
‖	|
CH	$CH-$
|	|
CH^2-	CH^2-

Allylalkohol: $CH^2{=}CH{-}CH^2.OH$. Zur Darstellung dieses Alkohols führt man Jodallyl: C^3H^5J (s. unten), durch Digestion mit oxalsaurem Silber in Oxalsäure-Allyläther: $C^2O^4(C^3H^5)^2$, über und zersetzt letzteren alsdann mit Kalihydrat. Zweckmässiger gewinnt man den Allylalkohol, indem man ein Gemisch aus 4 Thln. Glycerin und 1 Thl. krystallisirter Oxalsäure, dem etwa $\frac{1}{2}$ Proc. Chlorammonium zugefügt ist, langsam auf 220 bis 230° C. und schliesslich auf 260° C. erhitzt. Anfangs geht hierbei wässerige Ameisensäure, später reiner Allylalkohol über. Oberhalb 195° C. destillirt besonders Glycerinmonoformiat (s. S. 239) über, welches bei öfters wiederholter Rectification fast vollständig in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Allylalkohol zerfällt:

$$C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\O.CHO\end{cases} = CO^2 + H^2O + C^3H^5.OH$$

Aus der Gesammtmenge des Destillates wird der Allylalkohol durch Zusatz von Pottasche abgeschieden und durch Rectification über gepulvertes Aetzkali gereinigt.

Der Allylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, in Wasser lösliche, stechend riechende Flüssigkeit, welche zwischen 96 und 97° C. siedet. Bei 0° beträgt das specif. Gewicht desselben 0,858. Bei —50° C. erstarrt er krystallinisch. Bei der Oxydation mittelst Silberoxyd geht er in Acroleïn und Acrylsäure über; stärkere Oxydationsmittel, wie z. B. Chromsäure, erzeugen daraus nur Ameisensäure. Nascirender Wasserstoff ist darauf ohne Einwirkung, dagegen wird Propylalkohol, neben anderen Producten, erzeugt bei der Einwirkung von Kalihydrat bei 100° C. Mit Chlor und mit Brom vereinigt sich der Allylalkohol direct zu **Dichlorpropylalkohol**: $C^3H^5Cl^2.OH$ (Siedepunkt 182° C.), bezüglich zu **Dibrompropylalkohol**: $C^3H^5Br^2.OH$ (Siedepunkt 212 bis 214° C.).

Zu dem Allylalkohol stehen eine Anzahl von Verbindungen in naher Beziehung, welche sämmtlich das einwerthige Radical Allyl enthalten und die man daher als Allylverbindungen bezeichnet. Von letzteren Verbindungen sollen nur die wichtigsten, soweit es für die Zwecke dieses Werkes erforderlich erscheint, erörtert werden.

Allylchlorid: C^3H^5Cl (Chlorallyl), entsteht bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Allylalkohol als eine lauchartig riechende, bei 46° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gew. 0,954 bei 0°.

Allylbromid: C^3H^5Br (Bromallyl), siedet bei 70 bis 71° C.; specif. Gewicht 1,461 bei 0°.

Allyljodid: C^3H^5J (Jodallyl), wird am zweckmässigsten bereitet durch allmäligen Zusatz von 1,5 bis 2 Thln. gelben, gewöhnlichen Phosphors zu einem Gemische von 4,5 Thln. concentrirten Glycerins und 3 Thln. Jods, welches sich in einer tubulirten, mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte befindet. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, destillirt man

das Allyljodid ab, wäscht es mit verdünnter Natronlauge, entwässert es durch Chlorcalcium und fängt schliesslich bei der Rectification den zwischen 99 und 103° C. übergehenden Antheil auf — Ausbeute circa 3 Thle. —.

Neben Allyljodid wird bei dieser Darstellungsweise stets auch etwas Propylen: C^3H^6, und etwas Isopropyljodid: C^3H^7J, welches bei 89° C. siedet, gebildet. Wendet man hierbei an Stelle von gelbem, gewöhnlichem Phosphor amorphen Phosphor an, so wird fast nur Isopropyljodid gebildet:

$$\begin{matrix} CH^2.OH & & & & CH^2J & & & & \\ | & & & & | & & & & \\ CH.OH & + & 3HJ & = & CH & + & 3H^2O & + & 2J \\ | & & & & \| & & & & \\ CH^2.OH & & & & CH^2 & & & & \\ \text{Glycerin} & & & & \text{Allyljodid} & & & & \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH^2.OH & & & & CH^3 & & & & \\ | & & & & | & & & & \\ CH.OH & + & 5HJ & = & CHJ & + & 3H^2O & + & 4J \\ | & & & & | & & & & \\ CH^2.OH & & & & CH^3 & & & & \\ \text{Glycerin} & & & & \text{Isopropyljodid} & & & & \end{matrix}$$

Bei der Darstellung grösserer Mengen von Allyljodid findet die Bildung desselben zuweilen mit explosionsartiger Heftigkeit statt. Letztere wird vermieden, wenn die Ausführung der Operation in einem Kohlensäurestrome geschieht. Das Jodallyl ist eine farblose, lauchartig riechende, bei 101° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,789 bei 16° C.

Das Allyljodid bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung der meisten Allylverbindungen, namentlich zur Gewinnung des künstlichen Allylsenföles (s. dort).

A l l y l ä t h e r: $C^3H^5.O.C^3H^5$, findet sich in geringer Menge im rohen Knoblauchöle. Künstlich wird er durch Einwirkung von Jodallyl auf Silberoxyd erhalten. Farblose, in Wasser unlösliche, bei 82° C. siedende Flüssigkeit.

T h i o a l l y l ä t h e r: $C^3H^5.S.C^3H^5$ (Diallylsulfid), bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Knoblauchöles (aus der Zwiebel von *Allium sativum* und von *A. cepa* gewonnen). Auch in dem ätherischen Oele der Blätter von *Alliaria officinalis*, des Krautes und der Samen vieler anderer Cruciferen (vergl. Allylsenföl), sowie vielleicht auch in dem ätherischen Oele der *Asa foetida* kommt Thioallyläther in kleiner Menge vor.

Künstlich lässt sich der Thioallyläther darstellen durch Einwirkung von Jodallyl auf Einfach-Schwefelkalium in alkoholischer Lösung. Er bildet ein farbloses, widerlich riechendes, bei 140° C. siedendes Oel.

Von den Homologen des Allylalkohols ist nur ein C r o t o n a l k o h o l: $C^4H^7.OH$, und zwar erst in der jüngsten Zeit, durch Reduction des Crotonaldehyds als eine bei 118 bis 120° C. siedende Flüssigkeit dargestellt worden.

2. Aldehyde: $C^nH^{2n-2}O$.

Von Aldehyden, welche der Gruppe der Acrylverbindungen angehören, sind vorläufig nur zwei bekannt, nämlich das A c r o l e ï n: C^3H^4O, und der C r o t o n a l d e h y d: C^4H^6O.

Das A c r o l e ï n: C^3H^4O oder $CH^2{=}CH{-}COH$, entsteht bei der vorsichtigen Oxydation des Allylalkohols, sowie bei der trocknen Destillation der

Fette und des Glycerins (vergl. S. 477 und 188). Am leichtesten lässt es sich darstellen durch trockne Destillation von 1 Thl. Glycerin mit 2 Thln. sauren schwefelsauren Kaliums.

Das Acroleïn ist eine farblose, bei 52° C. siedende, in der 40 fachen Menge Wassers lösliche Flüssigkeit von stechendem, die Nase und die Augen heftig angreifendem Geruche. Beim Aufbewahren polymerisirt es zu einer weissen, amorphen Substanz, dem Disacryl. Ein anderes, in Nadeln krystallisirendes Polymeres des Acroleïns, das Metacroleïn: $(C^3H^4O)^3$, entsteht bei der Destillation von Chlorwasserstoff-Acroleïn: C^3H^4OHCl, mit Kalihydrat.

Nascirender Wasserstoff führt das Acroleïn in Allylalkohol: $C^3H^5.OH$, Silberoxyd in Acrylsäure: $C^3H^4O^2$, über.

Der Crotonaldehyd: C^4H^6O oder $CH^3-CH=CH-COH$, entsteht durch längeres Erhitzen von Acetaldehyd mit concentrirten Lösungen von essigsaurem Kalium oder Chlorzink, oder mit etwas Salzsäure auf 100° C.:

$$2\,C^2H^4O = C^4H^6O + H^2O.$$

Der Crotonaldehyd ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von anfänglich obstartigem, dann stechendem Geruche. Er siedet bei 104 bis 105° C. Nascirender Wasserstoff führt ihn zum Theil in Crotonalkohol: $C^4H^7.OH$, über. An der Luft, schneller durch Einwirkung von Silberoxyd wird er in Crotonsäure: $C^4H^6O^2$, verwandelt.

3. Säuren: $C^nH^{2n-2}O^2$.

(Acrylsäurereihe, Oelsäurereihe.)

Von einbasischen, der Gruppe der Acrylverbindungen angehörenden Säuren sind bis jetzt bekannt:

Acrylsäure, $C^3H^4O^2$	oder	$C^2H^3-CO.OH$,
Crotonsäuren, $C^4H^6O^2$	„	$C^3H^5-CO.OH$,
Angelicasäuren, $C^5H^8O^2$	„	$C^4H^7-CO.OH$,
Brenzterebinsäuren, $C^6H^{10}O^2$	„	$C^5H^9-CO.OH$,
Teracrylsäure, $C^7H^{12}O^2$	„	$C^6H^{11}-CO.OH$,
— —		—
Undecylensäure, $C^{11}H^{20}O^2$	„	$C^{10}H^{19}-CO.OH$,
Cimicinsäure, $C^{15}H^{28}O^2$	„	$C^{14}H^{27}-CO.OH$,
Hypogaeasäure, $C^{16}H^{30}O^2$	„	$C^{15}H^{29}-CO.OH$,
— —		—
Oelsäure, $C^{18}H^{34}O^2$	„	$C^{17}H^{33}-CO.OH$,
Döglingsäure, $C^{19}H^{36}O^2$	„	$C^{18}H^{35}-CO.OH$,
— —		—
Erucasäure, $C^{22}H^{42}O^2$	„	$C^{21}H^{41}-CO.OH$.

Die dieser Säurereihe angehörenden Verbindungen finden sich zum Theil fertig gebildet, namentlich in Gestalt von Glyceriden und von anderen zusammengesetzten Aethern, in der Natur vor.

Die dieser Säurereihe angehörenden kohlenstoffärmeren Verbindungen werden zum Theil gebildet:

1) Bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf die Monohalogensubstitutionsproducte der Fettsäuren, z. B.:

$$C^2H^4J—CO.OH + KOH = CH^2{=}CH—CO.OH + KJ + H^2O$$

Jodpropionsäure, Kaliumhydroxyd, Acrylsäure, Jodkalium, Wasser

2) Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Glieder der Milchsäurereihe, bezüglich deren Aether, z. B.:

$$3\,CH^3—CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO.OH\end{matrix} + PCl^3 = 3\,CH^2{=}CH—CO.OH + H^3PO^3 + 3\,HCl$$

Milchsäure, Phosphortrichlorid, Acrylsäure, Phosphorige Säure, Chlorwasserstoff

Die kohlenstoffreicheren Glieder der Acrylsäurereihe werden meist durch Verseifung ihrer natürlich vorkommenden zusammengesetzten Aether gewonnen.

Durch Einwirkung der Halogene, besonders von Brom, gehen die Glieder der Acrylsäurereihe, vermöge des Vorhandenseins einer doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome, durch directe Addition in Dihalogensubstitutionsproducte der Fettsäuren über, z. B.:

$$C^4H^6O^2 + 2\,Br = C^4H^6Br^2O^2$$

Crotonsäure, Brom, Dibrombuttersäure

Nascirender Wasserstoff vermag nur die kohlenstoffärmeren Glieder der Acrylsäurereihe in die entsprechenden Fettsäuren zu verwandeln, während dies bei den kohlenstoffreicheren nicht der Fall ist. Letztere erleiden jedoch diese Umwandlung, wenn sie mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt werden, z. B.:

$$C^5H^8O^2 + 2\,H = C^5H^{10}O^2$$

Angelicasäure, Wasserstoff, Valeriansäure

Auch mit je einem Molecül Halogenwasserstoff können sich die Säuren der Acrylsäurereihe direct vereinigen, unter Bildung von Monohalogensubstitutionsproducten der entsprechenden Fettsäuren, z. B.:

$$C^3H^4O^2 + HBr = C^3H^5BrO^2$$

Acrylsäure, Bromwasserstoff, Monobrompropionsäure

Schmelzendes Aetzkali spaltet die Säuren der Acrylsäurereihe, unter Entwickelung von Wasserstoff, in zwei Fettsäuren, deren summarischer Kohlenstoffgehalt gleich dem der ursprünglichen Säure ist. Die Spaltung findet bei dieser Reaction an der Stelle der doppelten Bindung statt, z. B.:

$$CH^2{=}CH—CO.OH + 2\,KOH = CHKO^2 + CH^3—CO.OK + 2\,H$$

Acrylsäure, Kaliumhydroxyd, Ameisens. Kalium, Essigsaures Kalium, Wasserstoff

Acrylsäure: $C^3H^4O^2$ oder $CH^2{=}CH—CO.OH$, entsteht bei der Oxydation des Allylalkohols und des Acroleïns durch frisch gefälltes Silberoxyd; bei dem Erhitzen von β-Jodpropionsäure (s. S. 303) mit alkoholischer Kalilauge; bei der Destillation der Hydracrylsäure (s. S. 386) etc. Sie bildet eine farblose, stechend riechende, bei 139 bis 140° C. siedende, in Wasser leicht lös-

liche Flüssigkeit, welche in der Kälte zu einer bei + 7° schmelzenden Masse erstarrt.

Crotonsäuren: $C^4H^6O^2$. Von den Säuren dieser Formel sind drei Isomere bekannt:

I. α-Crotonsäure: $CH^3—CH{=}CH—CO.OH$, auch schlechtweg Crotonsäure genannt, entsteht bei der Oxydation des Crotonaldehyds (s. oben); bei der Destillation der β-Oxybuttersäure (s. S. 386) etc. Sie krystallisirt in Tafeln oder Nadeln, welche bei 72° C. schmelzen und bei 182° C. sieden.

II. β-Crotonsäure: $CH^2{=}CH—CH^2—CO.OH$ (Isocrotonsäure, Quartenylsäure), wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorisocrotonsäure als eine bei 172° C. siedende, bei —15° C. noch nicht erstarrende Flüssigkeit erhalten. Die Chlorisocrotonsäure entsteht neben Chlorcrotonsäure bei der Einwirkung von PCl^5 auf Acetessigäther (s. S. 466).

III. Methacrylsäure: $CH^2{=}C\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$, entsteht bei der Einwirkung von PCl^3 auf den Aethyläther der Oxyisobuttersäure (s. S. 386). Sie bildet in Wasser leicht lösliche Prismen, die bei + 16° C. schmelzen und bei 160,5° sieden.

Angelicasäuren: $C^5H^8O^2$. Dieser Formel entsprechen vier Isomere:

I. Die α-Angelicasäure: $C^4H^7—CO.OH$, auch schlechtweg Angelicasäure genannt, findet sich frei, neben Essigsäure und Valeriansäure, in der Angelicawurzel (Wurzel von *Angelica archangelica* und *A. sativa*), in der Sumbulwurzel (Wurzel von *Sumbulus moschatus*), in der Wurzel von *Imperatoria ostruthium*, sowie als Amyl- und Isobutyläther in dem römischen Chamillenöle (dem ätherischen Oele von *Anthemis nobilis*). Sie wird gebildet bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Peucedanin (?) und auf Laserpitin. Um sie darzustellen, kocht man Angelicawurzel mit Kalkmilch aus, destillirt den colirten Auszug mit Schwefelsäure, sättigt das Destillat mit Natronlauge, verdunstet es zur Trockne und unterwirft den Rückstand abermals mit Schwefelsäure der Destillation. Aus letzterem Destillate, welches neben Angelicasäure besonders Essigsäure und Valeriansäure enthält, scheidet sich erstere beim Abkühlen in prismatischen, bei 45° schmelzenden Krystallen ab. Durch längeres Kochen (185°) der geschmolzenen Säure geht sie in die isomere Methylcrotonsäure über. Ihr Geruch ist eigenthümlich-aromatisch, ihr Geschmack brennend.

II. Methylcrotonsäure: $CH^3—CH{=}C\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$ (Tiglinsäure), findet sich als Glycerid im Crotonöl und als Amyläther im römischen Chamillenöle. Sie wird gebildet bei der Zersetzung des Veratrins durch ätzende Alkalien. Die Methylcrotonsäure krystallisirt in Prismen oder Tafeln, welche bei 64° C. schmelzen und bei 198° C. sieden.

III. Die Dimethylacrylsäure: $(CH^3)^2{=}C{=}CH—CO.OH$, bildet monokline, bei 69,5° C. schmelzende Krystalle.

IV. Die Allylessigsäure: $C^3H^5—CH^2—CO.OH$, ist ein farbloses, nach Valeriansäure riechendes, bei 182° C. siedendes Oel.

Brenzterebinsäuren: $C^6H^{10}O^2$. Dieser Formel entsprechen drei Isomere:

I. Die α-Brenzterebinsäure: $C^5H^9—CO.OH$, auch schlechtweg Brenzterebinsäure oder Pyroterebinsäure genannt, entsteht bei der trocknen Destillation der Terebinsäure (s. S. 394) als eine ölige, buttersäureartig riechende, bei 207° C. siedende Flüssigkeit.

II. Die Hydrosorbinsäure: $C^5H^9—CO.OH$, wird bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Sorbinsäure (s. dort) als eine ölige, schweissartig riechende, bei 208,5° C. siedende Flüssigkeit gebildet.

III. Aethylcrotonsäure: $CH^3—CH{=}C\begin{cases}C^2H^5\\CO.OH\end{cases}$, krystallisirt in glänzenden, quadratischen Prismen, welche bei 41,5° C. schmelzen.

Teracrylsäure: $C^7H^{12}O^2$ oder $C^6H^{11}—CO.OH$, entsteht bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure (s. S. 394) als eine bei 216 bis 218° C. siedende Flüssigkeit.

Undecylensäure: $C^{11}H^{20}O^2$ oder $C^{10}H^{19}—CO.OH$, wird neben Oenanthol gebildet bei der trocknen Destillation des Ricinusöles im luftverdünnten Raume (vergl. S. 504). Sie schmilzt bei 24,5° C.

Cimicinsäure: $C^{14}H^{27}—CO.OH$, kommt im freien Zustande in einer Blattwanze (*Raphigaster punctipennis*) vor. Sie schmilzt bei 44° C.

Hypogaeasäure: $C^{15}H^{29}—CO.OH$ (Physetölsäure), findet sich als Glycerid im Erdnussöle (Oel der Samen von *Arachis hypogaea*, vergl. S. 500) und im Kopffette des Pottwals (*Physeter macrocephalus*). Sie krystallisirt in farblosen, bei 33° C. schmelzenden Nadeln. Durch salpetrige Säure wird sie in die isomere, bei 39° C. schmelzende Gaïdinsäure verwandelt.

Oelsäure: $C^{18}H^{34}O^2$ oder $C^{17}H^{33}—CO.OH$.

(C: 76,59; H: 12,06; O: 11,35.)

Syn.: *Acidum oleïnicum*, Oleïnsäure, Elaïnsäure, reine Oelsäure.

Geschichtliches. Die ersten Angaben über die Oelsäure sind bereits von Chevreul (1823) gemacht worden. Ihre Reindarstellung lehrte jedoch erst Gottlieb (1846).

Die Oelsäure findet sich als Glycerinäther — Trioleïn — in kleinerer oder grösserer Menge in fast allen Fetten (vergl. S. 477 u. f.). Besonders reich sind daran die nicht trocknenden fetten Oele, wie das Mandelöl, das Olivenöl, der Wallfisch- und der Robbenthran etc.

Darstellung. Zur Darstellung der reinen Oelsäure verseift man Mandelöl mittelst Bleioxyd und Wasser und extrahirt das gebildete Pflaster nach dem Austrocknen und Zerkleinern mit Aether. Letzterer löst nur das Bleisalz der Oelsäure, wogegen die beigemengten Bleisalze der Stearinsäure, Palmitinsäure etc. hierbei ungelöst bleiben. Die so erzielte ätherische Lösung wird alsdann mit Salzsäure versetzt, das gefällte Chlorblei abfiltrirt und die Lösung verdunstet. Zur weiteren Reinigung der auf diese Weise abgeschiedenen Oelsäure löst man sie in Ammoniak, scheidet sie durch Chlorbaryum als Baryumsalz ab, krystallisirt letzteres mehrfach aus Alkohol um und zersetzt es schliesslich bei Abschluss der Luft durch Weinsäure.

Eigenschaften. Die reine Oelsäure ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, nicht unzersetzt destillirbares Oel, welches bei + 4° C. zu einer krystallinischen, erst bei + 14 C. wieder schmelzenden Masse erstarrt. Beim Stehen an der Luft, besonders im nicht ganz reinen Zustande, oxydirt sie sich rasch und nimmt in Folge dessen eine gelbe Farbe und einen ranzigen Geruch an. Schneller und vollständiger findet die Oxydation der Oelsäure durch Einwirkung von Salpetersäure statt. Die hierbei auftretenden Producte bestehen zum Theil aus zweibasischen (Korksäure etc.), zum Theil aus einbasischen Säuren (von der Ameisensäure an bis zur Caprinsäure). Salpetrige Säure führt die Oelsäure in die isomere, in glänzenden, bei 44 bis 45° C. schmelzenden Blättchen krystallisirende Elaïdinsäure über.

Durch längeres Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 200 bis 210° wird die Oelsäure in Stearinsäure umgewandelt. Mit Brom vereinigt sie sich direct zu flüssiger Dibromstearinsäure: $C^{18}H^{34}Br^{2}O^{2}$, welche durch alkoholische Kalilösung zunächst in krystallinische Monobromölsäure: $C^{18}H^{33}BrO^{2}$, und weiter in Stearolsäure: $C^{18}H^{32}O^{2}$, übergeht.

Schmelzendes Aetzkali spaltet die Oelsäure in Essigsäure und Palmitinsäure.

Die Salze der Oelsäure — Oleate — haben grosse Aehnlichkeit mit denen der kohlenstoffreichen Fettsäuren. Ihre Alkalisalze, welche von den Oleaten allein in Wasser löslich sind, bilden den Hauptbestandtheil der Oelseifen (s. dort), ihr Bleisalz, welches sich durch seine Löslichkeit in Aether charakterisirt, macht einen Hauptbestandtheil des Bleipflasters und des Heftpflasters aus.

In naher Beziehung zur Oelsäure scheint die Ricinölsäure: $C^{18}H^{34}O^{3}$ (s. S. 505), zu stehen.

Rohe Oelsäure.

Acidum oleïnicum crudum.

Die bei der Stearinkerzenfabrikation als Nebenproduct (s. S. 323) gewonnene rohe Oelsäure enthält stets wechselnde Mengen von Stearinsäure und Palmitinsäure, sowie auch häufig Fettsäuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte. Dieselbe bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbbraune, ölige Flüssigkeit von schwach saurer Reaction und schwach ranzigem Geruche, welche meist einen aus festen Fettsäuren bestehenden Bodensatz enthält. Die rohe Oelsäure dient zur Darstellung von Heftpflaster und von Elaïnseife (s. S. 336). Auch zum Putzen von Metallen findet dieselbe Verwendung — Stearinöl, Oleïn —.

Prüfung. Die zur Heftpflasterbereitung bestimmte rohe Oelsäure enthalte nur so viel von Stearin- und Palmitinsäure, dass die Menge der bei

+ 10 bis 12° C. ausgeschiedenen festen Fettsäuren dem Volum nach etwa die Hälfte der noch flüssig gebliebenen Säure ausmacht.

Die rohe Oelsäure löse sich bei mässiger Wärme in der doppelten Menge Alkohol von 90 bis 91 Proc. klar auf und liefere mit erwärmter Sodalösung (2 Thln. Oelsäure, 1 Thl. krystallisirte Soda, 10 Thln. Wasser) einen klaren Seifenleim: Harzöl, Paraffinöl etc. —.

Heftpflaster.

Emplastrum adhaesivum.

Das nach der *Pharm. germ.* officinelle Heftpflaster besteht, ähnlich wie das Bleipflaster (s. S. 341 u. f.), im Wesentlichen aus einem Gemenge der basischen Bleisalze der Oelsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure.

Zur Darstellung des Heftpflasters erhitze man 18 Thle. roher Oelsäure mit 10 Thln. höchst fein gepulverten und frisch gesiebten Bleioxyds unter beständigem Umrühren so lange im Wasserbade, bis die Masse Pflasterconsistenz angenommen hat (vergl. S. 343). Alsdann mische man der geschmolzenen Masse noch 3 Thle. Colophonium und 1 Thl. Talg zu.

Das Heftpflaster bildet eine gelbliche, stark klebende, pflasterartige Masse.

Oelsaures Eisen, *Ferrum oleïnicum.* Zur Darstellung dieses als flüssige Eisenseife zuweilen arzneilich angewendeten Präparates digerire man 10 Thle. roher Oelsäure mit je 1 Thl. Eisenpulver und Wasser 8 bis 14 Tage lang und filtrire alsdann die braunschwarze, ölige Flüssigkeit durch etwas Watte.

Oelsaures Quecksilber, *Hydrargyrum oleïnicum, hydrargyrum oleostearinicum.* Unter diesen Namen findet eine gelblich-weisse oder gelbe, dickflüssige bis salbenartige Masse arzneiliche Anwendung, welche als eine Lösung von Quecksilberseife in roher Oelsäure zu betrachten ist.

Zur Darstellung dieses Präparates verreibe man 20 Thle. trocknes, auf nassem Wege bereitetes Quecksilberoxyd mit 80 Thln. roher Oelsäure bei einer Temperatur von 60 bis 70° C. Ist alles Quecksilberoxyd gelöst, so agitire man die Masse bis zum Erkalten.

Das nach obiger Vorschrift bereitete, 20 Proc. HgO enthaltende Präparat bildet eine gelbe, salbenartige Masse.

Trioleïn: $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3$ (Oleïn, Oelsäureglycerid), bildet den Hauptbestandtheil der fetten, nicht trocknenden Oele. Im reinen Zustande ist es ein farbloses, bei — 6° C. erstarrendes Oel, welches sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff rasch verändert. Durch Einwirkung von salpetriger Säure oder von Untersalpetersäure geht das flüssige Trioleïn in das isomere, erst bei 36° C. schmelzende Glycerid der Elaïdinsäure, das Trielaïdin, über.

Döglingsäure: $C^{19}H^{36}O^2$ oder $C^{18}H^{35}$—CO.OH, findet sich als Glycerid in dem Döglingthrane (von *Balaena rostrata*). Sie ist ein krystallinischer, bei 16° C. schmelzender Körper.

Erucasäure: $C^{22}H^{42}O^2$ oder $C^{21}H^{41}$—CO.OH, kommt als Glycerid vor im Rüböl, im Traubenkernöl und im fetten Oele der Senfsamen, woraus sie,

entsprechend der Oelsäure, vermittelst ihres Bleisalzes abgeschieden werden kann. Sie bildet lange, dünne Nadeln, die bei 33 bis 34° C. schmelzen. Durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure geht sie in die isomere, erst bei 56° C. schmelzende **Brassidinsäure** über.

Sorbinsäurereihe: $C^nH^{2n-4}O^2$.

Die Säuren dieser Reihe unterscheiden sich von denen der Acrylsäurereihe durch einen Mindergehalt von zwei, von denen der Fettsäurereihe durch einen Mindergehalt von vier Atomen Wasserstoff. Ihrer Structur nach enthalten sie entweder eine dreifache oder zweimal eine doppelte Bindung je zweier Kohlenstoffatome, so dass sie beim Zusammentreffen mit Halogenen direct zwei und vier Atome davon unter Bildung von Additionsproducten aufnehmen, z. B.:

$C^6H^8O^2$	$C^6H^8Br^2O^2$	$C^6H^8Br^4O^2$
Sorbinsäure	Sorbinsäure-dibromid	Tetrabrom-capronsäure

Die Säuren der Sorbinsäurereihe entstehen meist durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Halogenadditionsproducte der Glieder der Acrylsäurereihe, z. B.:

$$C^4H^6Br^2O^2 + 2KOH = C^4H^4O^2 + 2KBr + 2H^2O$$

Crotonsäure-dibromid — Tetrolsäure

Der Sorbinsäurereihe gehören an:

Tetrolsäure,	$C^4H^4O^2$	oder	$C^3H^3—CO.OH$,
Sorbinsäure,	$C^6H^8O^2$	„	$C^5H^7—CO.OH$,
Undecolsäure,	$C^{11}H^{18}O^2$	„	$C^{10}H^{17}—CO.OH$,
Palmitolsäure,	$C^{16}H^{28}O^2$	„	$C^{15}H^{27}—CO.OH$,
Stearolsäure,	$C^{18}H^{32}O^2$	„	$C^{17}H^{31}—CO.OH$,
Behenolsäure,	$C^{22}H^{40}O^2$	„	$C^{21}H^{39}—CO.OH$.

Tetrolsäure: $C^4H^4O^2$ oder $C^3H^3—CO.OH$, krystallisirt in rhombischen, zerfliesslichen, bei 76,5° C. schmelzenden Tafeln.

Sorbinsäure: $C^6H^8O^2$ oder $C^5H^7—CO.OH$, findet sich im freien Zustande neben Aepfelsäure in dem Safte der unreifen Vogelbeeren. Zu ihrer Gewinnung sättigt man diesen Saft unvollständig mit Kalkmilch und destillirt ihn, wobei die Sorbinsäure als gelbes Oel übergeht. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder beim Erhitzen mit festem Aetzkali und nachherigem Ansäuern geht jenes Oel in die feste Sorbinsäure über.

Die Sorbinsäure krystallisirt in langen, farblosen, geruchlosen, bei 134,5° schmelzenden Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Bei der directen Destillation wird sie zersetzt, wogegen sie sich leicht und ohne Veränderung mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

Undecolsäure: $C^{11}H^{18}O^2$ oder $C^{10}H^{17}—CO.OH$, dargestellt aus dem Dibromid der Undecylensäure (s. S. 519), bildet eine feste, bei 59,5° schmelzende Masse.

Palmitolsäure: $C^{16}H^{28}O^2$ oder $C^{15}H^{27}—CO.OH$, bereitet aus dem Dibromid der Hypogäasäure, krystallisirt in glänzenden, bei 42° C. schmelzen-

den Nadeln. Rauchende Salpetersäure bildet daraus die bei 67° C. schmelzende Palmitoxylsäure: $C^{16}H^{28}O^{4}$.

Stearolsäure: $C^{18}H^{32}O^{2}$ oder $C^{17}H^{31}—CO.OH$, dargestellt aus dem Dibromid der Oelsäure oder der Elaïdinsäure, bildet farblose, bei 48° C. schmelzende Prismen. Salpetersäure führt sie in Stearoxylsäure: $C^{18}H^{32}O^{4}$, über, die in glänzenden, bei 86° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Behenolsäure: $C^{22}H^{40}O^{2}$ oder $C^{21}H^{39}—CO.OH$, dargestellt aus dem Dibromid der Erucasäure oder der Brassidinsäure, krystallisirt in glänzenden, bei 57,5° C. schmelzenden Nadeln. Salpetersäure verwandelt sie in glänzende, bei 90° C. schmelzende Schuppen der Behenoxylsäure: $C^{22}H^{40}O^{4}$.

Zu den ungesättigten Verbindungen gehören auch die beiden im Pflanzenreiche vorkommenden Säuren, die Chelidonsäure und die Mekonsäure.

Chelidonsäure: $C^{7}H^{4}O^{6} + H^{2}O$, findet sich neben Aepfelsäure besonders im Kraute der blühenden Schöllkrautpflanze, *Chelidonium majus*. Zu ihrer Darstellung wird der ausgepresste Saft erhitzt, filtrirt, mit Salpetersäure angesäuert (auf 1000 g Saft 4 g Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht) und mit salpetersaurem Blei, unter Vermeidung eines Ueberschusses, gefällt. Aus dem so erzielten krystallinischen Niederschlage von chelidonsaurem Blei wird die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und alsdann durch Darstellung von Salzen und Umkrystallisation gereinigt.

Die Chelidonsäure krystallisirt in seidenglänzenden, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslichen Nadeln. Sie ist eine dreibasische Säure, deren gelb gefärbte Salze, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser schwer- oder unlöslich sind. Bei 220° C. zersetzt sie sich, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid.

Mekonsäure: $C^{7}H^{4}O^{7} + 3H^{2}O$, kommt nur im Milchsafte der Mohnpflanze, *Papaver somniferum*, und dem daraus dargestellten Opium in Verbindung mit den darin enthaltenen Basen vor. Zu ihrer Darstellung dient das bei der Morphindarstellung gewonnene meconsaure Calcium: $C^{7}H^{2}CaO^{7} + H^{2}O$ (s. dort). Letzteres wird durch verdünnte Salzsäure zerlegt, die abgeschiedene Mekonsäure in das Ammoniumsalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisation gereinigt, und schliesslich durch Salzsäure die Säure daraus abgeschieden.

Die Mekonsäure krystallisirt in farblosen Blättchen, die in kaltem Wasser und in Aether schwer, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Sie ist eine dreibasische Säure, die jedoch meist nur zwei Atome Wasserstoff gegen Metall austauscht. Ihre Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser schwer- oder unlöslich.

Durch Eisenoxydsalze färbt sich die Lösung der Mekonsäure und ihrer Salze blutroth. Diese Färbung verschwindet nicht beim Erwärmen mit Salzsäure — Unterschied von Essigsäure —, auch nicht beim Zusatz von Goldchlorid — Unterschied von Rhodanverbindungen —; Zinnchlorür bewirkt ein Verschwinden dieser Färbung, die jedoch auf Zusatz von etwas salpetrigsaurem Kalium wiederkehrt.

Beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure zerfällt die Mekonsäure in Kohlensäureanhydrid und in Komensäure: $C^{6}H^{4}O^{5}$, die in harten, in Wasser schwerlöslichen Warzen krystallisirt. Bei der trocknen Destillation gehen Mekonsäure und Komensäure, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, in Pyrokomensäure: $C^{5}H^{4}O^{3}$, über. Letztere krystallisirt in leicht löslichen, bei 121,5° C. schmelzenden Tafeln.

---

n. Aminbasen.

(Amine, Amidbasen, Ammoniakbasen.)

Als Aminbasen bezeichnet man eine Gruppe stickstoffhaltiger, basischer Verbindungen, welche aufzufassen sind als Ammoniak, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind.

Leiten sich diese Aminbasen nur von einem Molecül Ammoniak ab, so bezeichnet man dieselben als Monamine, während die von zwei, bezüglich von drei Molecülen Ammoniak sich ableitenden Basen Diamine, bezüglich Triamine genannt werden, z. B.:

$$N\begin{cases}CH^3\\H\\H\end{cases}\qquad N^2\begin{cases}C^2H^4\\H^2\\H^2\end{cases}\qquad N^3\begin{cases}C^3H^5\\H^3\\H^3\end{cases}$$

Monamin Diamin Triamin

1. Monamine.

Je nachdem in dem Ammoniakmolecüle ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch einwerthige Alkoholradicale (Alkyle) ersetzt sind, unterscheidet man zwischen primären, secundären und tertiären Monaminen, z. B.:

$$N\begin{cases}CH^3\\H\\H\end{cases}\qquad N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\H\end{cases}\qquad N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$$

Primäres Secundäres Tertiäres

Monamin.

Behufs Darstellung der als einsäurige Basen fungirenden Monamine erhitzt man die Jod- oder Bromverbindungen einwerthiger Alkoholradicale mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf etwa 100°, z. B.:

$$CH^3J + NH^3 = NH^2CH^3 + HJ$$
$$2\,CH^3J + NH^3 = NH(CH^3)^2 + 2\,HJ$$
$$3\,CH^3J + NH^3 = N(CH^3)^3 + 3\,HJ$$

Der bei obigen Reactionen gebildete Halogenwasserstoff vereinigt sich direct mit den betreffenden Monaminen zu salzartigen Verbindungen. Werden letztere alsdann mit Kali- oder Natronlauge der Destillation unterworfen, so gehen die Monamine im freien Zustande über. Das auf diese Weise gewonnene Product ist kein einheitliches, sondern besteht, da obige Reactionen sich stets mehr oder minder gleichzeitig vollziehen, aus einem Gemenge von primärem, secundärem und tertiärem Monamin, welche, trotz der Verschiedenheit ihrer Siedepunkte, sich meist nur schwierig durch fractionirte Destillation vollständig von einander trennen lassen.

Die Monamine zeigen in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit dem Ammoniak. Die kohlenstoffärmeren Glieder bilden farblose, stark alkalisch reagirende, ammoniakalisch riechende, in Wasser sehr leicht lösliche Gase, die kohlenstoffreicheren dagegen farblose, zum Theil in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten. In Bezug auf ihre basischen Eigenschaften übertreffen die einsäurigen Monamine das Ammoniak, und zwar nimmt die Stärke der Basicität

zu mit der Anzahl der durch Alkoholradicale vertretenen Wasserstoffatome, so dass die tertiären Verbindungen stärkere Basen sind als die secundären, und diese wieder stärkere als die primären.

Im Dampfzustande sind die Monamine, zum Unterschiede von dem Ammoniak, sämmtlich brennbar. Mit Säuren vereinigen sie sich, entsprechend dem Ammoniak, ohne Abscheidung von Wasser, direct zu Salzen, welche, zum Unterschiede von den Ammoniumsalzen jedoch meist in Alkohol löslich sind. Die Chlorwasserstoffverbindungen der Aminbasen vereinigen sich, ähnlich wie das Chlorammonium, mit Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid zu krystallisirbaren Doppelsalzen, z. B.: $[(NH^2CH^3)HCl]^2 + PtCl^4$, Methylaminplatinchlorid; $(NH^2CH^3)HCl + AuCl^3$, Methylamingoldchlorid. Mit Aluminiumsulfat vereinigen sich die schwefelsauren Monamine zu Alaunen, welche sich von den gewöhnlichen weder durch die Art der Zusammensetzung, noch durch die Form der Krystalle unterscheiden.

Die wässerige Lösung der Monamine besitzt stark alkalische Reaction und einen ätzend-alkalischen Geschmack. Gegen Metallsalzlösungen verhält sie sich ähnlich wie eine wässerige Ammoniaklösung.

Die tertiären Monamine, auch Nitrilbasen, Trialkylnitrile oder Trialkylamine genannt, charakterisiren sich dadurch, dass sie durch Einwirkung von salpetriger Säure nicht verändert werden und dass sie sich beim Erwärmen mit Jodalkyl mit einem Molecüle des letzteren direct zu einem Tetraalkylammoniumjodid vereinigen, z. B.:

$N(CH^3)^3$	$+$	CH^3J	$=$	$N(CH^3)^4J$
Trimethylamin		Jodmethyl		Tetramethylammoniumjodid

Diese Tetraalkylammoniumjodide, welche aufzufassen sind als Jodammonium: NH^4J, in dem sämmtliche vier Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradicale (Alkyle) ersetzt sind, werden durch Kalilauge, selbst beim Erwärmen, nicht zerlegt. Behandelt man dieselben mit feuchtem Silberoxyde, so werden sie in Tetraalkylammoniumbasen, d. h. Ammoniumhydroxyd: $NH^4.OH$, in dem die vier Atome Wasserstoff des Ammoniums durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt sind, übergeführt, z. B.:

$2N(CH^3)^4J$	$+$	Ag^2O	$+$	H^2O	$=$	$2N(CH^3)^4.OH$	$+$	$2AgJ$
Tetramethylammoniumjodid		Silberoxyd		Wasser		Tetramethylammoniumhydroxyd		Jodsilber

Diese Ammoniumbasen verhalten sich in chemischer Beziehung sehr ähnlich den ätzenden Alkalien, indem ihre concentrirten Lösungen nicht allein wie diese ätzend wirken, sondern auch im Stande sind, Fette zu verseifen, Metallsalzlösungen zu fällen und sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden, die den Alkalisalzen vollkommen entsprechen.

Die secundären Monamine oder die Imidbasen oder Dialkylimide, welche die zweiwerthige Gruppe NH: die Imidgruppe, enthalten, kennzeichnen sich dadurch, dass sie bei der Einwirkung von salpetriger Säure durch Eintritt der einwerthigen Nitrosogruppe: NO, in Nitrosoverbindungen verwandelt werden, z. B.:

$NH(CH^3)^2$	$+$	HNO^2	$=$	$N(NO)(CH^3)^2$	$+$	H^2O
Dimethylamin		Salpetrige Säure		Nitrodimethylamin		Wasser

Mit Jodalkyl verbinden sich die secundären Monamine zu den jodwasserstoffsauren Salzen tertiärer Monamine, aus welchen letztere durch Destillation mit Kalilauge leicht abzuscheiden sind, z. B.:

$$NH(CH^3)^2 + CH^3J = N(CH^3)^3HJ$$

Dimethylamin — Jodmethyl — Jodwasserstoffsaures Trimethylamin

Die **primären Monamine** oder die **Amidbasen** oder **Alkylamide**, welche die einwerthige **Amidogruppe**: NH^2, enthalten, zerfallen bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Stickstoff, Wasser und einen einatomigen Alkohol, z. B.:

$$NH^2CH^3 + HNO^2 = CH^3.OH + 2N + H^2O$$

Methylamin — Salpetrige Säure — Methylalkohol — Stickstoff — Wasser

Die primären Monamine verbinden sich zunächst nur mit einem Molecüle eines Jodalkyls zu jodwasserstoffsauren Salzen secundärer Monamine, z. B.:

$$NH^2CH^3 + CH^3J = NH(CH^3)^2HJ$$

Methylamin — Jodmethyl — Jodwasserstoffsaures Dimethylamin

Aus letzterer Verbindung kann dann die freie Base durch Destillation abgeschieden und diese hierauf von Neuem mit Jodalkyl, wie oben erörtert, zu dem jodwasserstoffsauren Salze eines tertiären Monamins verbunden werden.

Die Zahl der Metamerien, welche bei den Aminbasen theoretisch möglich sind, ist eine sehr grosse, indem dieselben nicht allein bedingt werden durch die verschiedene Structur der Alkoholradicale, sondern auch durch die Anzahl, welche von letzteren in das Ammoniakmolecül substituirend eingetreten ist, z. B.:

$$N\begin{cases}C^3H^7\\H\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$$

Propyl- u. Isopropylamin — Aethyl-Methylamin — Trimethylamin

Methylamin: NH^2CH^3. Das Methylamin findet sich im freien Zustande im Steinkohlentheeröl und im Thieröl; als Salz kommt es vor in dem Kraute von *Mercurialis annua* und *perennis* (Mercurialin). Es entsteht ferner bei der trocknen Destillation verschiedener Alkaloide mit festem Kalihydrat, wie z. B. Coffein, Theobromin, Codein, Morphin, sowie bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) auf Blausäure.

Das Methylamin ist ein farbloses, brennbares Gas von stark ammoniakalischem, schwach heringsartigem Geruche. Etwas unter 0° wird es flüssig. Es ist das in Wasser löslichste aller bisher bekannten Gase: 1 Volum Wasser von 12° absorbirt 1150 Volume Methylamingas. Die wässerige Methylaminlösung zeigt in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit der des Ammoniaks. Mit Säuren verbindet sich das Methylamin durch directe Addition zu leicht löslichen, an der Luft zerfliesslichen Salzen.

Das **Dimethylamin**: $NH(CH^3)^2$, siedet zwischen + 8 und 9° C.

Trimethylamin: $N(CH^3)^3$.

(N: 23,73; C: 61,02; H: 15,25.)

Syn.: Trimethylaminum (Propylamin, *Propylaminum*).

Das Trimethylamin, welches früher mit dem ihm metameren Propylamin: $NH^2C^3H^7$, verwechselt und daher auch als Propylamin bezeichnet wurde,

kommt sehr verbreitet in der Natur vor. Im freien Zustande findet es sich in der Häringslake, in dem Kraute von *Chenopodium vulvaria*, in den Blüthen von *Crataegus oxyacantha*, im Steinkohlentheeröl und im Thieröl. Im gebundenen Zustande kommt es vor in den Chamillenblüthen, in den Arnicablüthen, im Kraute vieler Chenopodiumarten, in den Runkelrübenblättern, im Hopfen, im Mutterkorn, im Fliegenschwamme, in der Rübenmelasse, im Leberthran, im Harn etc.

Das Trimethylamin wird gebildet bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Narcotin und Codeïn, beim Erhitzen von Neurin, sowie durch Einwirkung von Jodmethyl auf Ammoniak (vergl. S. 524).

Darstellung. Um Trimethylamin im pharmaceutischen Laboratorium zu arzneilichen Zwecken darzustellen, versetze man Häringslake mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction, und unterwerfe das Gemisch in einer Retorte oder einer Destillirblase, welche mit guter Kühlvorrichtung versehen ist, so lange der Destillation, als noch eine häringsartig riechende, alkalisch reagirende Flüssigkeit übergeht. Das so gewonnene Destillat werde mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne verdampft und alsdann der im Wesentlichen aus Chlorammonium und salzsaurem Trimethylamin bestehende Verdampfungsrückstand mit starkem, kaltem Alkohol, welcher das Chlorammonium nur sehr wenig löst, extrahirt. Die auf diese Weise gewonnene Trimethylaminsalzlösung verdampfe man zur Trockne, extrahire den Verdampfungsrückstand von Neuem mit starkem Alkohol, verdampfe das Filtrat abermals zur Trockne und unterwerfe schliesslich 1 Thl. des hierbei verbliebenen salzsauren Trimethylamins mit 1 Thl. Aetznatron und 4 Thln. Wasser der Destillation. Das Uebergehende fange man unter sorgfältiger Abkühlung in 1 Thle. destillirten Wassers auf (s. Fig. 81 a. S. 216 im I. anorg. Thle.) und verdünne endlich das Destillat bis zum specif. Gewichte 0,975 bei 15° C., entsprechend einem Gehalte von 10 Proc. $N(CH^3)^3$.

Zur Darstellung des wasserfreien Trimethylamins verfahre man entsprechend der Bereitung des wasserfreien Ammoniaks, vergl. I. anorg. Thl. S. 213 u. 214.

Eigenschaften. Das reine Trimethylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stark alkalisch reagirendes, ammoniakalisch-häringsartig riechendes, in Wasser leicht lösliches Gas, welches bei niedriger Temperatur sich zu einer bei + 9,3° C. siedenden Flüssigkeit verdichtet. Das dem Trimethylamin metamere Propylamin: $NH^2C^3H^7$, siedet erst bei 49° C. Mit Jodmethyl verbindet sich das Trimethylamin direct zu festem, in farblosen Prismen krystallisirendem Tetramethylammoniumjodid: $N(CH^3)^4J$, welches durch feuchtes Silberoxyd in das krystallinische, höchst zerfliessliche Tetramethylammoniumhydroxyd: $N(CH^3)^4OH$, übergeht.

Die wässerige, 10procentige Lösung des Trimethylamins findet zeitweilig beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Trimethylaminlösung sei ungefärbt. Eine genau im Tiegel abgewogene Menge derselben (etwa 2 bis 3 g) liefere nach der Neutralisation mit Salzsäure, Eindampfen im Wasserbade und vollständigem Austrocknen über Schwefelsäure einen weissen, in absolutem Alkohol vollkommen löslichen Rückstand, welcher bei einem Gehalte von 10 Proc. $N(CH^3)^3$ etwas weniger als $^1/_6$ (0,162) der angewendeten Lösung betrage.

Die Trimethylaminlösung werde in gut mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Das Aethylamin: $NH^2C^2H^5$, siedet bei + 18° C.; das Diäthylamin: $NH(C^2H^5)^2$, bei 57° C.; das Triäthylamin: $N(C^2H^5)^3$, bei 89° C.; das Propylamin: $NH^2C^3H^7$, bei 49° C.; das Isopropylamin: $NH^2C^3H^7$, bei 32° C.; das Normal-Butylamin: $NH^2C^4H^9$, bei 76° C.; das Isobutylamin: $NH^2C^4H^9$, bei 67° C.; das Isoamylamin: $NH^2C^5H^{11}$, bei 95° C.

Aehnlich wie sich die Monamine vom Ammoniak: NH^3, ableiten, leiten sich die Phosphine oder die Phosphorbasen vom Phosphorwasserstoff: PH^3, ab. Dieselben entstehen bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Jodalkyle, oder von Phosphoniumjodid: PH^4J, auf ein Gemisch von Zinkoxyd und Jodalkyl. Die Phosphine sind farblose, stark lichtbrechende, flüchtige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten von betäubendem Geruche. Im Vergleich mit den Monaminen tragen sie nur noch den Charakter schwacher Basen. An der Luft oxydiren sie sich leicht, häufig sogar unter Selbstentzündung.

Das Triäthylphosphin: $P(C^2H^5)^3$, welches eine farblose, bei 127° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,812 bei 12° bildet, ist ein höchst empfindliches Reagens auf Schwefelkohlenstoff (s. unter Allylsenföl), mit dem es sich zu schön morgenrothen Prismen: $P(C^2H^5)^3CS^2$, vereinigt.

Die den Monaminen entsprechenden, vom Arsenwasserstoff: AsH^3, bezüglich vom Antimonwasserstoff: SbH^3, sich ableitenden Arsine und Stibine, von denen nur tertiäre Verbindungen bekannt sind, tragen keinen basischen Charakter mehr.

2. Diamine.

Wie bereits oben erwähnt, leiten sich die Diamine von zwei Molecülen Ammoniak: N^2H^6, ab. Je nachdem hierin zwei, vier oder sechs Atome Wasserstoff durch zweiwerthige Alkoholradicale (Alkylene) ersetzt sind, bezeichnet man dieselben, entsprechend den Monaminen, als primäre, secundäre, tertiäre Diamine.

Die als zweisäurige Basen fungirenden Diamine entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Alkylendibromide.

Das Aethylendiamin: $N^2H^4C^2H^4$, siedet bei 123° C.; das Diäthylendiamin: $N^2H^2(C^2H^4)^2$, bei 170° C.; das Triäthylendiamin: $N^2(C^2H^4)^3$, bei 210° C.

Die Triamine sind bis jetzt kaum bekannt.

---

o. Cyanverbindungen.

Als Cyanverbindungen bezeichnet man eine Anzahl organischer Körper, welche das einwerthige, im freien Zustande nicht existirende Radical $\overset{I}{C}N$: Cyan (von κυανός, blau), abgekürzt $\overset{I}{C}y$, enthalten. Die Cyangruppe CN zeigt in ihrem chemischen Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod, indem sie mit Wasserstoff eine den Halogenwasserstoffsäuren entsprechende Säure bildet und sich direct mit Metallen zu Salzen verbindet, die den Haloidsalzen sehr ähnlich sind.

Die Gruppe CN kann in den Cyanverbindungen in zwei isomeren Modificationen auftreten, je nachdem die damit vereinigten Elemente

oder Radicale mit dem Kohlenstoff- oder mit dem Stickstoffatom in Verbindung stehen (M = einwerthiges Metall):

$$\begin{array}{cc} C{\equiv}N & N{\equiv}C \\ | & | \\ M & M \end{array}$$

Das Radical $\underset{|}{C}{\equiv}N$, welches in den Metallverbindungen des Cyans fast ausschliesslich und in den Cyanverbindungen organischer Reste sehr häufig vorkommt, bezeichnet man als echtes oder eigentliches Cyan, oder auch als Carbonitril, während das isomere Radical $N{\equiv}\underset{|}{C}$, dessen Vorkommen bisher nur in Cyanverbindungen organischer Reste mit Sicherheit bekannt ist, als Isocyan, Pseudocyan, oder auch als Carbylamin benannt wird (s. unter Nitrile und Isonitrile).

Cyangas oder Dicyan: C^2N^2 oder NC—CN (freies Cyan), von Gay-Lussac im Jahre 1815 entdeckt, findet sich in geringer Menge in den Hohofengasen. Künstlich wird es dargestellt durch Glühen von Quecksilbercyanid:

$$Hg(CN)^2 = Hg + C^2N^2.$$

Bei dieser Darstellung verbleibt in dem Entwickelungsgefässe ein polymeres Cyan als eine lockere, braunschwarze Substanz, das Paracyan: $(C^2N^2)^n$, welches erst bei starker Glühhitze in Dicyan übergeht.

Das Dicyan ist ein farbloses, eigenthümlich stechend riechendes, giftiges Gas vom specif. Gewichte 1,806 (Luft = 1), welches sich bei —25° C. zu einer bei —21° C. siedenden und bei —34° C. krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,866 (Wasser = 1) verdichtet. Entzündet, verbrennt es mit pfirsichblüthrother Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Stickstoff. Wasser löst davon 4 bis 5, Alkohol 22 bis 23 Volume. Werden diese Lösungen des Dicyans längere Zeit aufbewahrt, so färben sie sich, unter Abscheidung braunschwarzer Flocken sogenannter Azulmsäure: $C^4H^5N^5O$ (?), während in der Lösung sich kohlensaures und ameisensaures Ammonium, Harnstoff und besonders oxalsaures Ammonium befindet. Da auch umgekehrt das oxalsaure Ammonium durch Glühen in Dicyan verwandelt werden kann:

$$\begin{array}{l} CO.ONH^4 \\ | \\ CO.ONH^4 \end{array} = 4H^2O + \begin{array}{l} CN \\ | \\ CN, \end{array}$$

so betrachtet man das Dicyan als das Nitril der Oxalsäure (s. Nitrile). Kaliummetall verbrennt im Dicyangase direct zu Cyankalium. Mit Schwefelwasserstoff verbindet sich das Dicyan direct zu gelben, bezüglich rothen Krystallen von Flaveanwasserstoff: $C^2N^2H^2S$, und Rubeanwasserstoff: $C^2N^2(H^2S)^2$.

Cyanwasserstoff: HCN oder H—C≡N.

(C: 44,45; N: 51,85; H: 3,70.)

Syn.: Cyanwasserstoffsäure, Blausäure.

Geschichtliches. Der Cyanwasserstoff ist im Jahre 1782 von Scheele entdeckt, jedoch erst durch Gay-Lussac im Jahre 1811 im wasserfreien Zustande dargestellt.

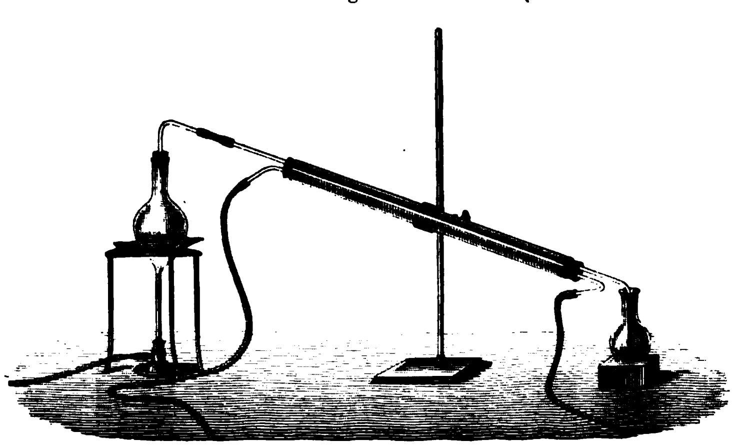
Der Cyanwasserstoff findet sich in der Natur nicht fertig gebildet. Er entsteht aus Amygdalin enthaltenden Pflanzenstoffen, wie bitteren Mandeln, Kirschlorbeerblättern, Steinobstkernen etc., wenn dieselben im zerkleinerten Zustande mit Wasser und einem Fermente (Emulsin) in Berührung kommen (s. Bittermandelwasser). Cyanwasserstoff wird ferner gebildet aus Dicyan und Wasserstoff, unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung; bei der Einwirkung von Salpetersäure auf zahlreiche organische Verbindungen, wie z. B. auf Aethylalkohol, s. S. 453; bei der Zersetzung des Chloroforms durch Ammoniak, s. S. 105, etc.

Darstellung. Um die Cyanwasserstoffsäure darzustellen, destillirt man Cyankalium mit einer Mineralsäure, z. B.:

$$KCN + HCl = HCN + KCl,$$

oder man geht zweckmässiger vom Ferrocyankalium aus, indem man dieses mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Zu diesem Behufe übergiesst man in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Kolben (s. Fig. 37) 10 Thle. grob gepulverten Ferrocyankaliums mit einem erkalteten Gemische aus

Fig. 37.



7 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 30 bis 40 Thln. Wasser, und destillirt vorsichtig bei mässigem Feuer im Sandbade. Zur vollständigeren Verdichtung der entweichenden Blausäuredämpfe bringe man in die Vorlage etwas Wasser und lasse in letzteres die Mündung der Kühlröhre eintauchen. Je nach der Menge des angewendeten Wassers resultirt auf diese Weise eine mehr oder minder concentrirte wässerige Lösung von Cyanwasserstoff.

Zur Darstellung des reinen, wasserfreien Cyanwasserstoffs verdünne man die zur Destillation erforderliche Schwefelsäure nur mit der doppelten Menge Wassers, leite die entweichenden Dämpfe durch ein U förmiges, mit Chlorcalcium gefülltes, in Wasser von 30° C. eintauchendes Rohr und lasse sie von da aus in eine durch eine Kältemischung abgekühlte Vorlage gelangen.

In Anbetracht der starken Giftigkeit des Cyanwasserstoffdampfes gelange die Darstellung concentrirter oder wasserfreier Blausäure nur in gut ven-

tilirten Räumen und unter Anwendung grosser Vorsicht zur Ausführung.

Eigenschaften. Der reine Cyanwasserstoff ist eine farblose, bewegliche, ausserordentlich giftige, bei 26,5° C. siedende, bei — 15° C. zu einer faserigen Krystallmasse erstarrende Flüssigkeit von 0,6969 specif. Gewicht bei + 18° C. Er besitzt einen bittermandelartigen Geruch und brennt mit schwach violett gefärbter Flamme. In Wasser und in Alkohol ist der Cyanwasserstoff in jedem Mengenverhältnisse löslich. Diese Lösungen, welche gewöhnlich als Cyanwasserstoffsäure oder als Blausäure bezeichnet werden, besitzen ebenfalls stark giftige Wirkung; sie zeigen, ebenso wie der Cyanwasserstoff selbst, nur schwach saure Reaction. Bei längerer Aufbewahrung erleidet die wässerige Cyanwasserstofflösung unter Abscheidung brauner Flocken und unter Bildung von ameisensaurem Ammonium eine Zersetzung. Ein geringer Zusatz einer Mineralsäure erhöht die Haltbarkeit der Blausäurelösung, wogegen durch Kochen mit ätzenden Alkalien oder durch Erwärmen mit starken Mineralsäuren die Umwandlung in ameisensaures Ammonium sehr beschleunigt wird. Da umgekehrt das ameisensaure Ammonium durch Erhitzen wieder in Cyanwasserstoff und Wasser gespalten wird:

$$H—CO.ONH^4 = 2H^2O + HCN,$$

so bezeichnet man den Cyanwasserstoff als das Nitril der Ameisensäure (s. Nitrile). Nascirender Wasserstoff führt den Cyanwasserstoff in Methylamin über. Mit trocknem Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff vereinigt sich der gasförmige Cyanwasserstoff direct zu weissen, krystallinischen Verbindungen: HCN + HCl, HCN + HBr, HCN + HJ.

Trotzdem der Cyanwasserstoff den Charakter nur einer schwachen, und zwar einbasischen Säure besitzt, wirkt er doch auf Metalloxyde, unter Bildung von Cyaniden, ähnlich ein, wie die Halogenwasserstoffsäuren. Mit den Oxyden des Eisens setzt sich der Cyanwasserstoff leicht zu Berlinerblau um — daher der Name „Blausäure" —.

Erkennung. Zur Erkennung des Cyanwasserstoffs und der davon sich ableitenden Cyanide dienen folgende Reactionen:

1. Die Blausäurelösung oder die Lösung des zu prüfenden Cyanides werde mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, hierauf mit Eisenvitriollösung versetzt und damit einige Zeit digerirt. Wird alsdann die Flüssigkeit mit etwas Eisenchloridlösung vermischt und hierauf mit Salzsäure stark angesäuert, so scheidet sich Berlinerblau als ein tiefblauer Niederschlag ab. Sind nur Spuren von Blausäure oder eines Cyanids vorhanden, so tritt bei obiger Prüfung zunächst nur eine grünliche Färbung auf, und es findet erst nach längerer Zeit eine Abscheidung blauer Flocken von Berlinerblau statt:

$$HCN + KHO = KCN + H^2O$$
Cyanwasserstoff + Kaliumhydroxyd = Cyankalium + Wasser

$$6KCN + FeSO^4 = K^4Fe(CN)^6 + K^2SO^4$$
Cyankalium + Schwefels. Eisenoxydul = Ferrocyankalium + Schwefels. Kalium

$$3K^4Fe(CN)^6 + 2Fe^2Cl^6 = Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + 12KCl$$
Ferrocyankalium + Eisenchlorid = Berlinerblau + Chlorkalium

2. Die mit Natronlauge neutralisirte Blausäurelösung oder die des zu prüfenden Cyanids werde mit einigen Tropfen gelben Schwefelammoniums im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und alsdann mit Eisenchlorid versetzt. Eine hierbei eintretende blutrothe Färbung (Eisenrhodanid) zeigt die Anwesenheit der Blausäure, bezüglich eines Cyanids an:

$$NaCN + (NH^4)^2S^2 = NaCNS + (NH^4)^2S$$
Cyannatrium + Ammoniumdisulfid = Rhodannatrium + Ammoniumsulfid

$$6NaCNS + Fe^2Cl^6 = Fe^2(CNS)^6 + 6NaCl$$
Rhodannatrium + Eisenchlorid = Eisenrhodanid + Chlornatrium

3. Wird die mit Kalilauge alkalisch gemachte Blausäurelösung mit einigen Tropfen wässeriger Pikrinsäurelösung erwärmt, so tritt eine intensive Rothfärbung von gebildetem isopurpursaurem Kalium: $C^6H^4KN^5O^6$, auf.

4. Versetzt man eine verdünnte Blausäurelösung mit essigsaurer Kupferlösung (1 : 10) und hierauf mit einem gleichen Volum wässeriger schwefliger Säure, so tritt, nachdem die Mischung annähernd mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt ist, eine Abscheidung von weissem Kupfercyanür: $Cu^2(CN)^2$, ein:

$$2(C^2H^3O^2)^2Cu + 2HCN + H^2SO^3 + H^2O$$
Essigs. Kupfer + Cyanwasserstoff + Schweflige Säure + Wasser

$$= Cu^2(CN)^2 + H^2SO^4 + 4C^2H^4O^2$$
= Kupfercyanür + Schwefelsäure + Essigsäure

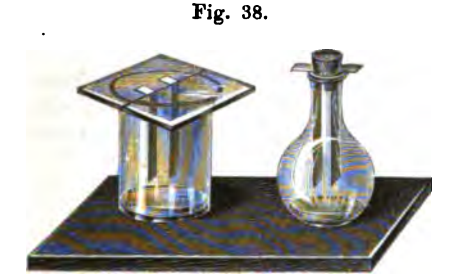
5. Wird wässerige, verdünnte Blausäure mit einem Gemische gleicher Theile frisch bereiteter, alkoholischer Guajakharzlösung (1 : 100) und Kupfersulfatlösung (1 : 400) überschichtet, so zeigt sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein blauer Ring (vergl. unten).

Nachweis der Blausäure in toxicologischen Fällen.

Behufs Nachweis von Blausäure oder von Cyaniden in toxicologischen Fällen säure man eine kleine Probe des zerkleinerten Untersuchungsobjectes in einem verschliessbaren Gefässe mit Weinsäure an, verschliesse letzteres, nachdem an dem Stopfen ein je mit Kupfersulfat bestrichenes Jodkaliumstärkepapier

und Guajakharzpapier befestigt ist (Fig. 38), und stelle es alsdann einige Zeit an einen mässig warmen Ort bei Seite. Macht sich auch nach mehrstündigem Stehen keine Blau-, bezüglich Violettfärbung obiger Reagenspapiere bemerkbar, so ist die Abwesenheit von Blausäure oder die eines Cyanids (mit Ausnahme von Quecksilbercyanid) dargethan. Treten dagegen jene Färbungen obiger Papiere auf, so können dieselben durch Blausäuredämpfe verursacht sein. Es wird jedoch hierdurch keineswegs schon der Beweis der Anwesenheit der Blausäure geliefert, da jene Färbungen auch durch Ozon, Chlor, Brom, salpetrige Säure etc. hervorgerufen werden können.

Fig. 38.



Die Blau- bezüglich Violettfärbung obiger Reagenspapiere beruht auf der ozonisirenden Wirkung der Blausäure:

$$\underset{\text{Cyanwasserstoff}}{12\,HCN} + \underset{\text{Schwefelsaures Kupfer}}{9\,CuSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O}$$

$$= \underset{\text{Kupfercyanür}}{3\,Cu^2(CN)^2} + \underset{\text{Kupfercyanid}}{3\,Cu(CN)^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{9\,H^2SO^4} + \underset{\text{Ozon}}{O^3}$$

Die mit Jodkaliumstärkekleister, bezüglich mit frisch bereiteter alkoholischer Guajakharzlösung (1 : 100) imprägnirten Papiere sind zunächst zu trocknen und alsdann vor dem Gebrauche mit Kupfersulfatlösung (1 : 400) zu befeuchten.

Zum weiteren Nachweise der Blausäure säure man einen grösseren Theil des zerkleinerten und mit Wasser verdünnten Untersuchungsobjectes mit Weinsäure an und unterwerfe ihn in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte der Destillation. Da die Hauptmenge der hierbei übergehenden Blausäure sich in dem ersten Antheile des Destillats befindet, so ist letzteres fractionirt, und zwar cubikcentimeterweise, aufzufangen und alsdann zur weiteren Prüfung zu verwenden.

Ist die Menge der Blausäure in dem Destillate keine allzu geringe, so wird sich dieselbe schon durch den eigenthümlichen, bittermandelartigen Geruch bemerkbar machen. Zum weiteren Nachweise dienen alsdann die im Vorstehenden beschriebenen Reactionen, sowie die kupferhaltigen Jodkaliumstärke- und Guajakharzpapiere. Liefert hierbei nur die Rhodanreaction ein positives Resultat, so ist hierdurch allein der Nachweis der Blausäure nicht erbracht, da Spuren von Rhodanverbindungen zu den normalen Bestandtheilen des menschlichen Organismus gehören.

Als Corpus delicti kann etwas von dem blausäurehaltigen Destillate oder besser noch etwas daraus dargestelltes Berlinerblau oder Cyansilber dienen.

Soll bei Gegenwart von Ferro- oder Ferridcyankalium der Nachweis von freier Blausäure oder von einem Cyanide geführt werden, so scheide man erstere Verbindungen aus dem wässerigen Auszuge des Untersuchungsobjectes zunächst mittelst Eisenoxyd-, bezüglich Eisenoxydulsalzlösung ab, filtrire hierauf die geklärte Flüssigkeit und unterwerfe schliesslich das Filtrat nach dem Ansäuern mit Weinsäure der Destillation.

Vermuthet man in dem Untersuchungsobjecte Cyanquecksilber, welches durch verdünnte Säuren nicht unter Entwicklung von Blausäure zerlegt wird,

so extrahire man das Untersuchungsmaterial mit heissem Wasser, verdampfe den geklärten Auszug und destillire den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5).

Soll der Blausäuregehalt des Untersuchungsobjectes quantitativ bestimmt werden, so unterwerfe man einen gewogenen Theil desselben, wie oben erörtert, der Destillation und ermittle dann in dem Destillate den Blausäuregehalt auf maass- und gewichtsanalytischem Wege (vergl. unten). Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung ist das Destillat zur Entfernung von Salzsäurespuren zuvor über etwas gepulverten Borax zu rectificiren.

Medicinische Blausäure.

Acidum hydrocyanicum officinale, *acidum borussicum*, *acidum zooticum*, officinelle Cyanwasserstoffsäure.

Unter obigen Namen wurde früher und wird zum Theil auch noch jetzt eine alkoholische, zweiprocentige Blausäurelösung arzneilich angewendet.

Darstellung. 2 Thle. zerriebenen gelben Blutlaugensalzes werden in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Kolben (vergl. Fig. 23 a. S. 221) mit einem erkalteten Gemische aus 6 Thln. Wasser, 12 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure übergossen, und alsdann im Wasserbade hiervon 12 bis 13 Thle. abdestillirt.

Wird das gelbe Blutlaugensalz in der Kälte mit obigem Säuregemische übergossen, so verwandelt sich ersteres, ohne Entwickelung von Blausäure, in eine weisse, krystallinische Masse von Ferrocyanwasserstoff, die erst beim Erwärmen unter Bildung von Blausäure eine Zersetzung erleidet. Da die Menge der hierbei gewonnenen Cyanwasserstoffsäure nur $^3/_4$ der theoretischen Ausbeute beträgt, so dürfte der Zersetzungsprocess des gelben Blutlaugensalzes wohl im Sinne nachstehender Gleichungen verlaufen:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{4\,[K^4Fe(CN)^6]} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{16\,H^2SO^4} = \underset{\text{Ferrocyanwasserstoff}}{4\,[H^4Fe(CN)^6]} + \underset{\text{Saures schwefels. Kalium}}{16\,KHSO^4}$$

$$\underset{\text{Ferrocyanwasserstoff}}{4\,[H^4Fe(CN)^6]} + \underset{\text{Saures schwefels. Kalium}}{2\,KHSO^4}$$

$$= \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{18\,HCN} + \underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul}}{2\,FeSO^4} + \underset{\text{Kaliumferroeisencyanür}}{K^2Fe\,[Fe(CN)^6]}$$

Die als Destillationsrückstand verbleibende weisse, krystallinische Verbindung $K^2Fe^2(CN)^6$ geht bei Berührung mit der Luft rasch in einen blauen, vielleicht dem Berlinerblau nahestehenden Körper über.

Die auf diese Weise gewonnene Blausäure werde mit Alkohol bis zu einem Gehalte von 2 Proc. HCN verdünnt und alsdann in kleinen, vollständig angefüllten, gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Die

Haltbarkeit der Blausäure wird noch erhöht, wenn sie vor der Aufbewahrung mit einer Spur verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure versetzt wird.

Um eine zweiprocentige Blausäure *ex tempore* zu bereiten, übergiese man in einer Flasche 5 g fein gepulverten reinen Cyankaliums, mit 98 g Alkohol von etwa 70 Vol.-Proc., füge 11,5 g zerriebener Weinsäure zu, schüttle tüchtig um, lasse das Gemisch unter zeitweiligem Umschütteln, gut verschlossen, eine Stunde stehen und filtrire alsdann die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Weinstein ab.

Eigenschaften. Die medicinische Blausäure bildet eine farblose, sehr schwach sauer reagirende, stechend bittermandelölartig riechende Flüssigkeit. Sie enthalte 2 Proc. HCN.

Die medicinische Blausäure findet nur noch selten arzneiliche Anwendung.

Ueber die quantitative Bestimmung des Blausäuregehaltes s. unter Bittermandelwasser.

Bittermandelwasser.

Aqua amygdalarum amararum.

Die unter dem Namen „Bittermandelwasser" arzneilich angewendete Flüssigkeit verdankt ihre Wirksamkeit einem Gehalte an Cyanwasserstoff in Verbindung mit Benzaldehyd: [C^6H^5—COH + HCN].

Darstellung. 12 Thle. gepulverter bitterer Mandeln werden durch starkes Auspressen in der Kälte möglichst von fettem Oele befreit, hierauf abermals gepulvert und alsdann in einer geräumigen Destillirblase mit 80 Thln. Wasser, 2 Thln. Alkohol und 0,5 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zu einer gleichmässigen Masse angerührt. Nach 12- bis 24stündigem Stehen ist sodann das Gemisch auf freiem Feuer oder mittelst gespannter Wasserdämpfe zu destiliren und von dem Destillate zunächst 16, dann noch 3 und schliesslich noch 1 Thl. zu sammeln. Die zunächst übergegangenen 16 Thle. sind endlich mit den letzten Antheilen des Destillates so weit zu verdünnen, dass der Blausäuregehalt derselben 0,1 Proc. beträgt.

Der Cyanwasserstoff und der Benzaldehyd, deren Verbindung den wirksamen Bestandtheil des Bittermandelwassers ausmacht, sind als solche in den bitteren Mandeln nicht enthalten, sondern entstehen erst in Folge einer Zersetzung, welche das in einer Menge von 2,5 bis 3,5 Proc. in den bitteren Mandeln vorkommende Amygdalin: $C^{20}H^{27}NO^{11}$, unter dem Einflusse des in dem Mandeleiweisse enthaltenen, fermentartig wirkenden Emulsins bei Gegenwart von Wasser erleidet:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C^{20}H^{27}NO^{11}} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} = \underset{\text{Traubenzucker}}{2\,C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Benzaldehyd-Cyanwasserstoff}}{(C^6H^5\text{—COH} + HCN)}$$

Damit das in den bitteren Mandeln enthaltene Amygdalin durch das Emulsin im Sinne obiger Gleichung vollständig zersetzt werde, ist

es erforderlich, dass die Mandeln zunächst möglichst von fettem Oele befreit werden, um ein gleichmässiges Eindringen des Wassers in die Zellsubstanz zu ermöglichen; ferner dass dieselben in fein gepulvertem Zustande zur Anwendung gelangen, und weiter, dass sie nach dem Vermischen mit Wasser mit letzterem bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mässiger Wärme erst einige Zeit in Berührung bleiben, ehe das Gemisch der Destillation unterworfen wird. Würde man die entölten bitteren Mandeln unmittelbar nach dem Vermischen mit Wasser destilliren, so würde das Ferment Emulsin zerstört werden, ehe es zersetzend auf das Amygdalin einwirken konnte. Durch eine geringe Menge verdünnter Schwefelsäure wird die Spaltung des Amygdalins noch erleichtert.

Da der grosse Eiweissgehalt der Mandeln ein starkes Schäumen der zu destillirenden Masse verursacht, so muss die Darstellung des Bittermandelwassers in einer geräumigen, etwa nur zur Hälfte angefüllten Blase geschehen und das Erhitzen der Masse vorsichtig bewirkt werden. Das Schäumen lässt sich vermeiden, wenn man nach M. Pettenkofer in folgender Weise verfährt:

12 Thle. entölter, fein gepulverter Mandeln werden unter Umrühren allmälig in 120 Thle. kochenden Wassers eingetragen und hiermit einige Zeit lang in Berührung gelassen, um auf diese Weise einestheils das Amygdalin in Lösung zu bringen, anderentheils die in den Mandeln enthaltenen Eiweisskörper zu coaguliren. Der wieder erkalteten Masse füge man alsdann eine Emulsion aus 1 Thl. entölten Mandelpulvers und 10 Thln. Wasser zu, lasse das Gemisch hierauf 12 bis 24 Stunden stehen und destillire schliesslich nach Zusatz von 3 Thln. Alkohol, wie oben erörtert, etwa 30 Thle. ab. Das in 1 Thl. entölten Mandelpulvers enthaltene Emulsin ist ausreichend, um die Gesammtmenge von Amygdalin, welche in 12 Thln. entölter bitterer Mandeln vorkommt, im Sinne obiger Gleichung zu spalten.

Eigenschaften. Das Bittermandelwasser bildet eine farblose, klare oder doch nur sehr wenig trübe, schwach sauer reagirende, in grösserer Menge giftig wirkende Flüssigkeit von angenehmem, an Blausäure und Bittermandelöl erinnerndem Geruche und Geschmacke. Im frisch dargestellten Zustande und bei vorsichtiger Bereitung enthält das Bittermandelwasser den Benzaldehyd und den Cyanwasserstoff nur in Gestalt von Benzaldehyd-Cyanwasserstoff: [$C^6H^5—COH + HCN$]; dasselbe erleidet daher auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Abscheidung von Cyansilber. Letztere tritt erst ein, nachdem jene Verbindung durch Zusatz von Ammoniak oder von Kali- oder Natronlauge zerlegt worden ist. Fügt man daher zu dem Bittermandelwasser zunächst chlorfreie Kalilauge, dann Salpetersäure bis zur sauren Reaction und schliesslich Silbernitratlösung, so erfolgt eine Abscheidung von Cyansilber.

Bei längerer Aufbewahrung, namentlich in nur theilweise gefüllten Flaschen, erleidet der in dem Bittermandelwasser enthaltene Benzaldehyd-Cyanwasserstoff eine theilweise Zerlegung in seine beiden Componenten. Die hierdurch frei gewordene Blausäure geht alsdann allmälig in ameisensaures Ammonium (vergl. S. 531) über, während der Benzaldehyd

zum Theil in Benzoesäure: $C^6H^5—CO.OH$, zum Theil in Benzoin: $(C^6H^5—COH)^2$, einen in glänzenden, in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslichen, bei 133 bis 134° C. schmelzenden Prismen krystallisirenden Körper, übergeht. In Folge dieser Zersetzungen erleidet das Bittermandelwasser bei sehr langer Aufbewahrung allmälig eine Verminderung seines Gehaltes an Cyanwasserstoff und an Benzaldehyd. Immerhin lässt sich jedoch das Präparat einige Jahre lang unverändert erhalten, wenn es in vollständig angefüllten, gut verpichten Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt wird. Durch Zusatz einer Spur freier Schwefelsäure — auf 100 g Bittermandelwasser etwa ein Tropfen einer 1 : 5 verdünnten Schwefelsäure — wird die Haltbarkeit des Bittermandelwassers noch erhöht.

Prüfung. Das Bittermandelwasser bilde eine farblose, wasserhelle oder doch nur sehr wenig trübe Flüssigkeit von angenehm blausäure-bittermandelölartigem, durchaus nicht brenzlichem Geruche. Auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung werde das Bittermandelwasser gar nicht, oder doch nur sehr wenig getrübt. Zersetztes und sogenanntes künstliches, durch Mischen von Wasser, Blausäure und Bittermandelöl oder Nitrobenzol bereitetes, ebenso salzsäurehaltiges Bittermandelwasser erleidet hierbei eine mehr oder minder starke Trübung.

Ein mit Nitrobenzol gefälschtes Bittermandelwasser lässt sich leicht in folgender Weise erkennen: 20 bis 30 g des zu prüfenden Bittermandelwassers säure man mit verdünnter Schwefelsäure stark an, füge etwas geraspeltes Zink zu und lasse einige Zeit in der Kälte stehen. Hat die Wasserstoffentwickelung aufgehört, so filtrire man, theile das Filtrat in zwei Theile und weise das aus dem Nitrobenzol durch die reducirende Einwirkung des Wasserstoffs gebildete Anilin in folgender Weise nach: die eine Hälfte des Filtrates verdampfe man nach Zusatz von etwas Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne, die andere Hälfte desselben versetze man mit einem Tropfen einer Lösung von dichromsaurem Kalium (1 : 20) und koche das Gemisch einige Augenblicke. Bei Anwesenheit von Anilin resultirt im ersteren Falle ein mehr oder minder gefärbter Rückstand, im letzteren eine schwach violett gefärbte Flüssigkeit.

Der Blausäuregehalt des Bittermandelwassers betrage 0,1 Proc. (Pharm. germ.). Die Ermittelung desselben kann auf gewichtsanalytischem und maassanalytischem Wege zur Ausführung gelangen:

a. Gewichtsanalytisch. 50 g des zu prüfenden Bittermandelwassers werden zunächst mit 2 bis 3 g chlorfreier Ammoniakflüssigkeit versetzt, hierauf der Mischung nach kurzem Stehen die Lösung von etwa 0,5 g Silbernitrat und endlich so viel Salpetersäure zugefügt, dass die Flüssigkeit sauer reagirt. Nachdem sich die Mischung durch Umrühren oder gelindes Erwärmen vollkommen geklärt hat, sammle man das ausgeschiedene Cyansilber auf einem gewogenen Filter (s. I. anorg. Thl., S. 193), wasche es sorgfältig mit Wasser aus und trockne es schliesslich bei 100° C. bis zum constanten Gewichte. Die Menge der in 50 g des geprüften Bittermandelwassers enthaltenen Blausäure ergiebt sich alsdann nach dem Ansatze:

$$\underset{134}{AgCN} : \underset{27}{HCN} = \text{gef. Menge } AgCN : x$$

50 g eines Bittermandelwassers von $^1/_{10}$ Proc. Blausäuregehalt werden unter obigen Bedingungen 0,248 g AgCN liefern.

b. **Maassanalytisch.** Schneller als auf gewichtsanalytischem Wege lässt sich der Blausäuregehalt des Bittermandelwassers nach **Liebig** auf maassanalytischem Wege ermitteln. Diese Bestimmungsmethode beruht auf dem Umstande, dass salpetersaure Silberlösung in einer Auflösung von Cyankalium so lange keine Trübung hervorruft, als auf 2 Mol. KCN nicht mehr als 1 Mol. $AgNO^3$ zugefügt werden. Wird die Menge von 1 Mol. $AgNO^3$ dagegen überschritten, so findet eine Zersetzung des zunächst gebildeten, in Wasser löslichen Cyansilber-Cyankaliums, unter Abscheidung von Cyansilber, statt:

α.	2KCN	+	$AgNO^3$	=	(AgCN + KCN)	+	KNO^3
	Cyankalium (130)		Salpeters. Silber (170)		Cyansilber-Cyankalium		Salpeters. Kalium
β.	(AgCN + KCN)	+	$AgNO^3$	=	2AgCN	+	KNO^3
	Cyansilber-Cyankalium		Salpetersaures Silber		Cyansilber		Salpeters. Kalium

Soll in einer Lösung von Cyankalium der Gehalt an KCN, bezüglich an HCN ermittelt werden, so ist es nur erforderlich, von einer ihrem Gehalte nach bekannten Silbernitratlösung unter Umschwenken so viel zuzusetzen, dass eine schwache bleibende Trübung entsteht, um alsdann aus der hierzu verbrauchten Silbermenge, unter Zugrundelegung der Gleichung α, die Menge des vorhandenen Cyankaliums, bezüglich des Cyanwasserstoffs zu berechnen.

Als Silberlösung dient hierzu am geeignetsten eine $1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung (17 g $AgNO^3$ auf 1000 ccm, vergl. I. anorg. Thl., S. 115), von welcher, bei Innehaltung obiger Bedingungen,

$$1 \text{ ccm} = 0{,}0130 \text{ g KCN}, \quad = 0{,}0054 \text{ g HCN}$$

entspricht. Denn, wie oben erörtert (vergl. Gleichung α), entspricht 1 Mol. $AgNO^3$ = 170 Gew.-Thln., 2 Mol. KCN = 130 Gew.-Thln., bezüglich 2 Mol. HCN = 54 Gew.-Thln., oder

$$17 \text{ g } AgNO^3 = 13 \text{ g KCN} = 5{,}4 \text{ g HCN, oder}$$

$$1000 \text{ ccm Silberlösung} = 17 \text{ g } AgNO^3 = 13 \text{ g KCN} = 5{,}4 \text{ g HCN}$$
$$1 \text{ ccm} \quad „ \quad = 0{,}017 \text{ g } AgNO^3 = 0{,}013 \text{ g KCN} = 0{,}0054 \text{ g HCN}$$

Zur Bestimmung des Blausäuregehaltes im Bittermandelwasser versetze man in einem Becherglase 10 g*) desselben mit 5 Tropfen officineller Kalilauge (1 : 2), füge alsdann so viel Alkohol zu (etwa 5 ccm), dass die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint, und lasse hierauf aus einer Bürette, unter fortwährendem Umschwenken, tropfenweise so lange von der $1/_{10}$-Normal-Silberlösung zufliessen, bis sich in der Flüssigkeit eine bleibende, schwach-weissliche Trübung bemerkbar macht.

Hat sich der Blausäuregehalt des Bittermandelwassers bei der Prüfung desselben grösser als 0,1 Proc. herausgestellt, so ergiebt sich das Quantum, bis zu dem es verdünnt werden muss, um letzteren Gehalt zu besitzen, indem man die Menge des zu verdünnenden Bittermandelwassers mit dem ermittelten Gehalte an Blausäure multiplicirt und das Product durch 0,1 dividirt. Hat man z. B. 600 g Bittermandelwasser von 0,12 Proc. HCN bis zu einem Gehalte von 0,1 Proc. zu verdünnen, so ist so viel Wasser zuzufügen, dass die Gesammtmenge

---

*) Für die Praxis dürfte es bequemer sein, an Stelle von 10 g Bittermandelwasser 10 ccm anzuwenden, welche etwa 9,8 bis 9,9 g desselben entsprechen.

$\frac{0,12 \times 600}{0,1} = 720$ g beträgt. Zur Verdünnung verwende man die letzten Antheile des Destillates, welche bei der Darstellung gewonnen wurden (vergl. oben).

Zur besseren Erkennung der Endreaction stelle man das betreffende Becherglas auf einen schwarzen Untergrund. Die in den angewendeten 10 g Bittermandelwasser enthaltene Blausäure ergiebt sich alsdann durch Multiplication der zur Titration verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung mit 0,0054. Waren z. B. 1,9 ccm obiger Silberlösung erforderlich, um in 10 g Bittermandelwasser unter obigen Bedingungen eine schwache, bleibende Trübung hervorzurufen, so enthielten dieselben $0,0054 \times 1,9 = 0,01026$ g HCN, oder 100 g Bittermandelwasser = 0,1026 g.

Bisweilen fügt man dem zu titrirenden Bittermandelwasser noch eine kleine Menge Chlornatrium zu. In diesem Falle wird die durch den Zusatz der Silberlösung allmälig eintretende bleibende weissliche Trübung nicht durch ausgeschiedenes Cyansilber (vergl. oben), sondern durch ausgeschiedenes Chlorsilber veranlasst, indem nach Vollzug der Gleichung α der erste weiter zufliessende Tropfen Silberlösung sofort mit dem Chlornatrium in Wechselwirkung tritt.

Um den Blausäuregehalt der medicinischen Blausäure gewichtsanalytisch zu bestimmen, verfahre man, unter Anwendung von 5 g, in gleicher Weise wie bei der Prüfung des Bittermandelwassers. Behufs maassanalytischer Bestimmung verdünne man jene 5 g vor der Titration mit etwa 50 ccm Wasser und füge alsdann 10 Tropfen Kalilauge (1 : 2) zu.

Kirschlorbeerwasser.

Aqua lauro-cerasi.

Das durch Destillation der zerschnittenen und zerquetschten frischen Blätter von *Prunus lauro-cerasus* mit Wasser gewonnene, ebenfalls arzneilich angewendete Kirschlorbeerwasser enthält die gleichen Bestandtheile wie das Bittermandelwasser und ist daher arzneilich dem letzteren gleich zu achten.

Darstellung. 12 Thle. frischer, im Juli oder August gesammelter, zerschnittener und zerstossener Kirschlorbeerblätter werden in einer geräumigen Destillirblase mit 36 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol übergossen und von diesem Gemische, nachdem es einige Stunden sich selbst überlassen war, unter sorgfältiger Kühlung zunächst 10 und dann noch weitere 2 Thle. abdestillirt. Mit den letzten Antheilen des Destillats sind alsdann die ersten Antheile desselben soweit zu verdünnen, dass der Blausäuregehalt 0,1 Proc. beträgt.

Die Blätter des *Prunus lauro-cerasus* besitzen im frischen, unverletzten Zustande keinen Blausäuregeruch, werden dieselben aber zerrieben, so tritt letzterer sofort in intensiver Weise hervor. Vermuthlich wird hierbei das in den Kirschlorbeerblättern enthaltene Laurocerasin, welches dem Amygdalin sehr nahe steht oder vielleicht damit identisch ist, ähnlich wie dieses, durch ein aus besonderen Zellen austretendes Ferment unter Bildung von Benzaldehyd-Cyanwasserstoff gespalten.

Das Kirschlorbeerwasser ist eine farblose, klare oder doch nur sehr wenig trübe Flüssigkeit, welche im Geruche und Geschmacke dem Bittermandelwasser sehr ähnlich ist.

Die Prüfung des Kirschlorbeerwassers ist entsprechend der des Bittermandelwassers auszuführen.

Dem Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser ähnlich ist das früher arzneilich angewendete, durch Destillation von Sauer- oder Schwarzkirschen, welche mit den Kernen zerquetscht waren, bereitete Kirschwasser, *Aqua cerasorum*, ebenso das aus frischer Ahlkirschenrinde bereitete Ahlkirschenwasser, *Aqua pruni padi*. Diese Wässer verdanken, ebenso wie noch verschiedene andere, aus anderen Pflanzentheilen durch Destillation mit Wasser gewonnene Flüssigkeiten, ihren Gehalt an Benzaldehyd-Cyanwasserstoff einer durch Fermente (Emulsin) bewirkten Spaltung von Amygdalin oder von amygdalinähnlichen Substanzen.

Salze des Cyanwasserstoffs.
(Cyanmetalle, Cyanide.)

Wie bereits S. 531 erwähnt, ist der Cyanwasserstoff eine schwache einbasische Säure, welche sich gegen Metalloxyde ähnlich verhält wie die Haloidsäuren. Seine Salze — Cyanide — lassen sich fast ausnahmslos durch directe Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf die Metalloxyde oder Metallhydroxyde darstellen. Die in Wasser unlöslichen Cyanide werden auch erhalten durch Umsetzung der Alkalicyanide mit den in Wasser löslichen Salzen der betreffenden Metalle.

Von den Cyaniden sind nur die der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle in Wasser löslich. Ihre Lösung besitzt stark alkalische Reaction und mehr oder minder starken Geruch nach Blausäure, da die in der Atmosphäre vorhandene Kohlensäure unter Abspaltung von Blausäure schon zersetzend darauf einwirkt. Die Cyanide der übrigen Metalle sind, mit Ausnahme des Quecksilbercyanids, in Wasser schwer- oder unlöslich, durch Zusatz von Alkalicyanid werden sie jedoch, unter Bildung von Doppelsalzen, leicht gelöst. Werden die Alkalicyanide und die Cyanide der alkalischen Erdmetalle geglüht, so erleiden sie bei Luftabschluss keine Zersetzung, wogegen die Cyanide der übrigen Metalle hierbei eine Zerlegung in Metall und Dicyan oder in Stickstoff und eine Verbindung des Metalls mit Kohlenstoff erleiden. Durch Erhitzen bei Luftzutritt oder mit Metalloxyden gehen die Alkalicyanide leicht in cyansaure Salze über.

Die Cyandoppelsalze verhalten sich gegen verdünnte Säuren, je nach der Natur der in denselben enthaltenen Metalle, in sehr verschiedener Weise. Während die eine Art dieser Verbindungen hierbei unter Abscheidung eines unlöslichen Metallcyanids und Entwickelung von Blausäure zersetzt wird, z. B.: Kaliumsilbercyanid, Kaliumnickelcyanid, Kaliumkupfercyanid etc., findet bei der anderen Art, unter den gleichen

Bedingungen, keine Blausäureentwickelung, sondern nur die Bildung von Metallcyanwasserstoffverbindungen mit saurem Charakter statt, z. B. beim Kaliumeisencyanür, Kaliumeisencyanid etc.:

(AgCN + KCN	+ HNO³	= AgCN	+ HCN	+ KNO³
Kaliumsilbercyanid	Salpetersäure	Cyansilber	Cyanwasserstoff	Salpeters. Kalium

[Fe(CN)² + 4KCN	+ 4HCl	= [Fe(CN)² + 4HCN]	+ 4KCl
Kaliumeisencyanür	Chlorwasserstoff	Ferrocyanwasserstoff	Chlorkalium

In letzteren Doppelcyaniden, namentlich in denen des Eisens, Mangans und Platins, nimmt man besondere metallhaltige Radicale an (vergl. Ferrocyankalium).

Cyankalium: KCN.

(K: 60,0; C: 18,46; N: 21,54.)

Syn.: *Kalium cyanatum*, *Kalium hydrocyanicum*, blausaures Kalium, Kaliumcyanid.

Geschichtliches. Das bereits von Scheele (1782 bis 1785) entdeckte Cyankalium wird erst seit dem Jahre 1841 nach den Angaben von Liebig technisch dargestellt.

Das Cyankalium bildet sich, wenn über ein weissglühendes Gemenge von Kalium und Kohle oder von kohlensaurem Kalium und Kohle Stickstoff geleitet wird:

$$K + C + N = KCN$$
$$K^2CO^3 + 4C + 2N = 2KCN + 3CO.$$

In Folge letzterer Bildungsweise entsteht das Cyankalium beim Hohofenprocesse. Auch beim Erhitzen von Kalium im Cyangase wird dasselbe gebildet. Um es praktisch darzustellen, leitet man entweder Cyanwasserstoff in alkoholische Kalilauge, oder man erhitzt Ferrocyankalium für sich oder mit kohlensaurem Kalium und Kohle.

Darstellung. Um reines Cyankalium darzustellen, leite man Cyanwasserstoff — aus 2 Thln. Blutlaugensalz, 4 Thln. Wasser und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure bereitet — in eine Lösung von 1 Thl. geschmolzenen, reinen Kalihydrats in 3 bis 4 Thln. Alkohol:

KOH	+ HCN	= KCN	+ H²O
Kaliumhydroxyd	Cyanwasserstoff	Cyankalium	Wasser

Da das sich bildende Cyankalium vermöge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol sich sofort ausscheidet, so erstarrt allmälig die alkalische Lauge zu einem Krystallbreie, den man abtropfen lässt, mit wenig starkem Alkohol wäscht und schliesslich nach dem Pressen bei mässiger Temperatur trocknet.

Das im Handel befindliche Cyankalium wird fast ausschliesslich aus entwässertem gelben Blutlaugensalze bereitet. Zu diesem Zwecke schmilzt man entwässertes Blutlaugensalz in einem bedeckten eisernen Tiegel so lange bei Rothglühhitze, bis keine Stickstoffentwickelung mehr stattfindet:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{K^4Fe(CN)^6} = \underset{\text{Cyankalium}}{4KCN} + \underset{\text{Stickstoff}}{2N} + \underset{\text{Kohleeisen}}{FeC^2}$$

Das gebildete Kohleeisen setzt sich beim ruhigen Stehen der geschmolzenen Masse zu Boden, so dass der grösste Theil des darüber stehenden Cyankaliums klar abgegossen werden kann. Aus dem Rückstande kann das noch vorhandene Cyankalium durch Auskochen mit 60procentigem Alkohol entfernt werden.

In grösserer Menge als nach obigem Verfahren und für die meisten Zwecke von genügender Reinheit wird das Cyankalium gewonnen, wenn man nach Liebig 8 Thle. entwässerten Blutlaugensalzes mit 3 Thln. kohlensauren Kaliums mischt und das Gemenge, wie oben erörtert, bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{K^4Fe(CN)^6} + \underset{\text{Kohlens. Kalium}}{K^2CO^3} = \underset{\text{Cyankalium}}{5KCN}$$
$$+ \underset{\text{Cyansaures Kalium}}{KCNO} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Eisen}}{Fe}$$

Das auf diese Weise gewonnene Cyankalium — Liebig'sches Cyankalium — enthält stets cyansaures Kalium beigemengt. Letzteres lässt sich grösstentheils beseitigen, wenn man dem Gemische aus Blutlaugensalz und Kaliumcarbonat vor dem Schmelzen etwas Kohle zusetzt:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{K^4Fe(CN)^6} + \underset{\text{Kohlens. Kalium}}{K^2CO^3} + \underset{\text{Kohle}}{C} = \underset{\text{Cyankalium}}{6KCN}$$
$$+ \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Eisen}}{Fe}$$

Eigenschaften. Das Cyankalium ist ein farbloses, **ausserordentlich giftiges** Salz vom specif. Gewichte 1,52, welches beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Masse in Würfeln, aus Lösungen in Octaëdern krystallisirt. Im trocknen Zustande ist es geruchlos, an der Luft zieht es jedoch bald Feuchtigkeit an und riecht alsdann in Folge der zersetzenden Einwirkung der Kohlensäure nach Blausäure. In Wasser ist es mit stark alkalischer Reaction leicht löslich, wenig wird es dagegen von starkem Alkohol gelöst. Die wässerige Lösung des Cyankaliums erleidet beim Aufbewahren, schneller beim Kochen, eine Zersetzung, indem Ammoniak entweicht und ameisensaures Kalium gebildet wird:

$$KCN + 2H^2O = NH^3 + H{-}CO.OK.$$

Bei dunkler Rothglühhitze schmilzt das Cyankalium zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen zum Theil verflüchtigt. Beim Schmelzen an der Luft und unter Zusatz von Metalloxyden nimmt es begierig Sauerstoff auf und verwandelt sich in cyansaures Kalium: KCNO, z. B.:

$$PbO + KCN = Pb + KCNO.$$

Das Cyankalium wirkt daher im geschmolzenen Zustande als ein kräftiges Reductionsmittel.

Jod löst sich in concentrirter wässeriger Cyankaliumlösung leicht auf unter Bildung von Jodkalium und Jodcyan: CNJ. Durch Schütteln

mit Aether kann letzteres der Mischung entzogen werden. Mit Schwefel verbindet sich das Cyankalium im geschmolzenen Zustande leicht zu Schwefelcyankalium: KCNS. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn auch in geringerer Menge, beim Kochen einer concentrirten wässerigen Lösung des Cyankaliums mit Schwefel. Noch leichter als Schwefel wird Selen von Cyankaliumlösung, und zwar als Selencyankalium: KCNSe, aufgenommen.

Mit den Cyaniden der Schwermetalle verbindet sich das Cyankalium leicht zu Doppelcyaniden, welche meist in Wasser löslich sind.

Das Cyankalium findet in grosser Menge für technische Zwecke Verwendung, so z. B. zur Herstellung von Gold- und Silberbädern zur galvanischen Vergoldung und Versilberung, zum Lösen von Chlor-, Brom- und Jodsilber in der Photographie, zur Reduction von Metalloxyden, sowie zur analytischen Trennung verschiedener Metalle von einander.

Prüfung. Das Cyankalium, welches sich zum Theil in weissen, undurchsichtigen Stücken, zum Theil in Stangenform im Handel befindet, ist nie rein; es enthält stets kohlensaures, schwefelsaures und cyansaures Kalium in wechselnder Menge. Bisweilen sind ihm auch Schwefelkalium, Rhodankalium, Chlorkalium und Ferrocyankalium beigemengt.

Ein Gehalt von Schwefelkalium giebt sich in dem Cyankalium durch eine Braun- oder Schwarzfärbung zu erkennen, welche auf Zusatz von Bleiacetatlösung in der Lösung des betreffenden Cyankaliums eintritt. Bei Gegenwart von Rhodankalium färbt sich die mit Salzsäure angesäuerte Cyankaliumlösung auf Zusatz von Eisenchlorid roth, während bei Gegenwart von Ferrocyankalium in letzterem Falle ein blauer Niederschlag gebildet wird.

Zur Prüfung auf schwefelsaures Kalium versetzt man die mit Salzsäure angesäuerte Cyankaliumlösung mit Chlorbaryum; zum Nachweise von Chlorkalium dampfe man die wässerige Cyankaliumlösung (1 : 10) vor der Prüfung mit Silbernitrat mit überschüssiger Boraxlösung zur Trockne ein, um auf diese Weise den auf Silberlösung ebenfalls reagirenden Cyanwasserstoff zu verjagen.

Zur Bestimmung des Gehaltes an reinem Cyankalium wäge man etwa 5 g einer Durchschnittsprobe des zu prüfenden Salzes genau ab, löse es in Wasser und verdünne die Lösung auf 100 ccm. Von letzterer Flüssigkeit messe man alsdann 10 ccm ab, verdünne diese mit etwa 50 ccm Wasser und titrire schliesslich mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung (vergl. S. 538).

Cyannatrium: NaCN, gleicht dem Kaliumsalze vollständig und wird auch wie dieses dargestellt.

Cyanammonium: NH^4CN, findet sich in den Waschwässern der Leuchtgasfabriken. Es bildet sich beim Leiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen; beim Leiten von Kohlenoxyd und Ammoniak durch glühende Röhren; durch directe Vereinigung von Cyanwasserstoff und Ammoniak; durch Sublimation eines innigen Gemenges von Cyankalium oder Ferrocyankalium mit trocknem Salmiak, etc.

Das Cyanammonium bildet farblose, in Wasser und in Alkohol lösliche, leicht zersetzbare Würfel, die schon gegen 40° C. sich verflüchtigen.

Cyancalcium: $Ca(CN)^2$, Cyanbaryum: $Ba(CN)^2$, und Cyanstrontium: $Sr(CN)^2$, lassen sich durch Auflösen der betreffenden Hydroxyde in

Blausäure oder durch Glühen von Calcium-, Baryum-, Strontiumeisencyanür unter Abschluss der Luft und Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser darstellen. Sie bilden weisse, in Wasser mit alkalischer Reaction lösliche Massen.

Cyanmagnesium: $Mg(CN)^2$, ist kaum bekannt.

Cyanzink: $Zn(CN)^2$.

(Zn: 55,56; C: 20,51; N: 23,93.)

Syn.: *Zincum cyanatum, zincum cyanatum purum, zincum cyanatum sine ferro*, blausaures Zink, Zinkcyanid.

Das Cyanzink wird gebildet bei der Digestion von Zinkoxyd mit wässeriger Blausäure; durch Fällung einer Lösung von essigsaurem Zink mit wässeriger Blausäure, sowie durch Fällung irgend eines löslichen Zinksalzes mit Cyankalium.

Darstellung. Eine Lösung von 10 Thln. schwefelsauren Zinks in 100 Thln. Wasser werde unter Umrühren in eine Lösung von 5 Thln. reinen Cyankaliums in 50 Thln. Wasser gegossen und das Gemisch mit Essigsäure angesäuert (um etwa gebildetes kohlensaures Zink zu zersetzen):

$(ZnSO^4 + 7H^2O)$	+	$2KCN$	=	$Zn(CN)^2$	+	K^2SO^4	+	$7H^2O$
Schwefels. Zink		Cyankalium		Cyanzink		Schwefels. Kalium		Wasser
(287)		(130)		(117)				

Der entstandene Niederschlag ist nach dem Absetzen zu sammeln, sorgfältig auszuwaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaction mehr liefert, und schliesslich bei mässiger Wärme zu trocknen. Die Ausbeute von Cyanzink wird nach obigen Mengenverhältnissen etwa 4 Thle. betragen.

Eigenschaften. Das Cyanzink bildet ein weisses, amorphes, fast geruch- und geschmackloses, stark giftig wirkendes Pulver, welches in Wasser, in Alkohol und in verdünnter Essigsäure unlöslich ist. Von Salzsäure wird es unter Entwickelung von Blausäure leicht gelöst, ebenso auch von Ammoniak: Unterschied vom Ferrocyanzink —. In den Lösungen der Cyanide der Alkalimetalle ist das Cyanzink gleichfalls unter Bildung von Doppelcyaniden leicht löslich. Das auf diese Weise gebildete Kaliumzinkcyanid: $Zn(CN)^2 + 2KCN$, krystallisirt in farblosen Octaëdern; das Natriumzinkcyanid: $Zn(CN)^2 + NaCN + 2^1/_2H^2O$, in glänzenden Schuppen. Geglüht, hinterlässt das Cyanzink als Rückstand reines Zinkoxyd.

Das Cyanzink darf nur dann zu arzneilichen Zwecken dispensirt werden, wenn es ausdrücklich als „*sine ferro*“ bezeichnet wird, anderenfalls soll stets das kaum giftig wirkende Ferrocyanzink abgegeben werden.

Prüfung. Die Reinheit des Präparates ergiebt sich durch die weisse Farbe und die vollkommene Löslichkeit in Salzsäure und in Ammoniak. Die verdünnte salzsaure Lösung des Präparates werde durch Chlorbaryumlösung nicht getrübt: Kaliumsulfat —. Die salzsaure Lösung des Glührückstandes erleide auf Zusatz von Ferrocyankalium keine Blaufärbung: Eisen —.

Das Cyancadmium: $Cd(CN)^2$, gleicht dem Cyanzink.

Das Cyannickel: $Ni(CN)^2$, wird entsprechend dem Zinksalze als apfelgrüner Niederschlag erhalten. In wässeriger Cyankaliumlösung löst er sich auf unter Bildung von Kaliumnickelcyanid: $Ni(CN)^2 + 2KCN + H^2O$, welches in gelben Prismen krystallisirt.

Cyankobalt: $Co(CN)^2$, wird wie das Cyanzink als rothbrauner Niederschlag erhalten, welcher sich in überschüssiger Cyankaliumlösung zu einer rothen Flüssigkeit löst, aus der durch Alkohol rothe, zerfliessliche Nadeln von Kaliumkobaltcyanür: $Co(CN)^2 + 4KCN$, ausgeschieden werden. An der Luft absorbirt letzteres begierig Sauerstoff und verwandelt sich in das dem Ferridcyankalium entsprechende, in gelben Prismen krystallisirende Kaliumkobaltcyanid oder Kobaltidcyankalium: $K^3Co(CN)^6$.

Eisencyanür: $Fe(CN)^2$, und Eisencyanid: $Fe^2(CN)^6$, sind im isolirten Zustande nicht bekannt. Dasselbe gilt von den Cyaniden des Mangans, Chroms und Aluminiums.

Kupfercyanür: $Cu^2(CN)^2$, wird als ein weisses, in Wasser unlösliches, in Salzsäure, Ammoniak und Cyankaliumlösung leicht lösliches Pulver aus einer mit schwefliger Säure versetzten Kupfersulfatlösung durch Blausäure gefällt (vergl. S. 533). Die Doppelcyanide des Kupfercyanürs, welche auch durch Lösen von Kupferoxydsalzen in überschüssiger Cyankaliumlösung entstehen, sind ungefärbt, aus ihren Lösungen wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Die Zusammensetznng dieser Doppelcyanide ist eine verschiedene: $Cu^2(CN)^2 + KCN$; $Cu^2(CN)^2 + 2KCN$; $Cu^2(CN)^2 + 6KCN$.

Kupfercyanid: $Cu(CN)^2$, ist im reinen Zustande nicht bekannt. Ein unreines Präparat resultirt als ein braungelber Niederschlag beim Vermischen der Lösungen von Kupfersulfat und Cyankalium oder von Kupferacetat und Blausäure. Dieser geht jedoch sehr schnell, unter Entwickelung von Cyangas, in grüne Krystalle von Kupfercyanürcyanid: $Cu^3(CN)^4 + 5H^2O$, über.

Quecksilbercyanür: $Hg^2(CN)^2$, ist nicht bekannt. Quecksilbercyanid: $Hg(CN)^2$, entsteht beim Lösen von gelbem Quecksilberoxyd in überschüssiger Blausäure oder beim Kochen von 8 Thln. Berlinerblau mit Wasser und 1 Thl. Quecksilberoxyd, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Die von dem abgeschiedenen Eisenhydroxyde abfiltrirte Lösung ist vor dem Verdunsten noch mit etwas Blausäure zu versetzen.

Das Quecksilbercyanid bildet farblose, glänzende, stark giftig wirkende, quadratische Säulen, welche in heissem Wasser leicht löslich sind. Mit den Alkalicyaniden liefert es gut krystallisirte Doppelverbindungen, z. B.: $Hg(CN)^2 + 2KCN$. Auch mit vielen Chlor-, Brom- und Jodmetallen, sowie mit verschiedenen Sauerstoffsalzen verbindet sich das Quecksilbercyanid zu Doppelsalzen.

Cyansilber: $AgCN$, scheidet sich als ein weisser, lichtbeständiger, käsiger Niederschlag aus, wenn zu einer Silbersalzlösung Blausäure oder die Lösung eines Cyanids gesetzt wird. In Wasser und in verdünnter Säure ist dasselbe unlöslich, von Ammoniak und von Cyankaliumlösung wird es dagegen leicht gelöst. Aus der Lösung des Cyansilbers in Cyankalium scheidet sich beim Verdunsten Kaliumsilbercyanid: $AgCN + KCN$, in farblosen, sechsseitigen Tafeln aus. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Lösen von Chlor-, Brom- oder Jodsilber in Cyankaliumlösung. Aus der Lösung des Kaliumsilbercyanids scheidet der galvanische Strom metallisches Silber als zusammenhängende Masse ab — Anwendung zum Versilbern anderer Metalle —.

Durch anhaltendes Glühen geht das Cyansilber in metallisches Silber über.

Goldcyanür: AuCN, entsteht als ein in Wasser unlösliches, gelbes, krystallinisches Pulver beim Eindampfen von Kaliumgoldcyanür: AuCN + KCN, mit Salzsäure. Letzteres Salz wird gebildet beim Lösen von Goldoxyd, Knallgold, Schwefelgold oder fein vertheiltem Gold (bei Luftzutritt) in Cyankalium. Es bildet farblose, in Wasser lösliche Prismen.

Goldcyanid: $Au(CN)^3 + 3H^2O$, bildet farblose, tafelförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Kaliumgoldcyanid: $Au(CN)^3 + KCN + H^2O$, bildet sich beim Vermischen von Goldchloridlösung mit einer Lösung von Cyankalium. Es bildet farblose, tafelförmige Krystalle. Eine wässerige Lösung desselben dient zur galvanischen Vergoldung.

Platincyanür: $Pt(CN)^2$, wird durch Erhitzen von Quecksilberplatincyanür als ein grünlich-gelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver erhalten. Das Kaliumplatincyanür: $Pt(CN)^2 + 2KCN + 3H^2O$, entsteht durch Lösen von Platinchlorür in Cyankaliumlösung; durch längeres Kochen von Platinchlorid mit Cyankaliumlösung, sowie beim Schmelzen von Platinschwamm mit Cyankalium. Es bildet lange Prismen, die im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden Lichte blau gefärbt erscheinen. Durch doppelte Zersetzungen können aus dem Kaliumplatincyanür andere Doppelcyanüre des Platins dargestellt werden, welche sich meist durch prächtige Fluorescenzerscheinungen auszeichnen.

Platincyanid, $Pt(CN)^4$, und Doppelcyanide desselben sind nicht bekannt. Eine Doppelverbindung des im freien Zustande nicht bekannten Platinsesquicyanids: $Pt^2(CN)^6$, wird gebildet beim Einleiten von Chlor in die concentrirte Lösung des Kaliumplatincyanürs. Das Kaliumplatinsesquicyanid: $Pt^2(CN)^6 + 4KCN + 6H^2O$, bildet kupferrothe Krystalle.

Die Halogenverbindungen des Cyans entstehen durch Einwirkung der Halogene auf concentrirte, wässerige Lösungen der Cyanide. Das Chlorcyan: ClCN, welches durch Einwirkung von Chlor auf feuchtes Quecksilbercyanid sowie auf wässerige Blausäure gebildet wird, ist eine stechend riechende, äusserst giftige Flüssigkeit, die bei + 15,5° C. siedet und bei — 5° C. erstarrt. Bei längerer Aufbewahrung geht das flüssige Chlorcyan in festes Chlorcyan: $(CN)^3Cl^3$, über.

Bromcyan: BrCN, und Jodcyan, JCN, entstehen bei der Einwirkung von Brom, bezüglich Jod auf Cyankalium oder Cyanquecksilber als glänzende, leicht flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln.

Wirken Chlor- oder Bromcyan auf ätherische Ammoniaklösung ein, so scheidet sich Chlorammonium aus, während Cyanamid: $CN.NH^2$, in Lösung bleibt und beim Verdunsten des Aethers sich in farblosen, bei 40° C. schmelzenden Krystallen abscheidet. In wässeriger, ammoniakalischer Lösung geht das Cyanamid durch Polymerisation in Dicyandiamid oder Param: $C^2N^2(NH^2)^2$, über, welches in farblosen, bei 205° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Cyanide einwerthiger Alkoholradicale.

(Nitrile, Isonitrile.)

Wie bereits S. 529 erwähnt, sind die beiden isomeren Modificationen des Cyans: $-C\equiv N$ und $C\equiv N-$, besonders in Verbindung mit einwerthigen Alko-

holradicalen (Alkylen) bekannt. Je nachdem sich diese Alkylcyanide von dem eigentlichen Cyan: —C≡N, oder von dem Isocyan: C≡N—, ableiten, bezeichnet man dieselben als Nitrile, bezüglich als Isonitrile (R = einwerthiges Alkoholradical):



Nitril Isonitril

I. Nitrile.

(Acidonitrile, Acidylnitrile, Säurenitrile, Alkylcyanide.)

Als Nitrile bezeichnet man solche Cyanverbindungen von Alkoholradicalen, in welchen die Cyangruppe durch das Kohlenstoffatom mit dem Kohlenstoffkerne des betreffenden Alkoholradicales in Verbindung steht, z. B.:

C≡N | CH^3	C≡N | C^2H^5	C≡N | C^3H^7
Acetonitril	Propionitril	Butyronitril

Die Nitrile werden hauptsächlich auf folgende Weise gebildet:

1. Durch Destillation eines innigen Gemenges von Cyankalium und den Alkalisalzen der Alkylschwefelsäuren, z. B.:

$$KCN + K(C^2H^5)SO^4 = C^2H^5.CN + K^2SO^4$$
Cyankalium — Aethylschwefels. Kalium — Propionitril — Schwefels. Kalium

2. Durch Erhitzen der Jodverbindungen der betreffenden Alkoholradicale mit Cyankalium in alkoholischer Lösung, z. B.:

$$CH^3J + KCN = CH^3.CN + KJ$$
Jodmethyl — Cyankalium — Acetonitril — Jodkalium

3. Durch trockne Destillation der Ammoniumsalze einbasischer Säuren mit wasserentziehenden Agentien, wie Phosphorsäureanhydrid etc., z.B.:

$$CH^3—CO.ONH^4 = 2H^2O + CH^3—CN$$
Essigsaures Ammonium — Wasser — Acetonitril

Einestheils wegen dieser Bildungsweise, anderentheils wegen der leichten Rückverwandlung in die entsprechenden Säuren, bezüglich deren Salze (s. unten), bezeichnet man die Nitrile auch als Säurenitrile, Acidonitrile oder Acidylnitrile.

Die Nitrile sind farblose, in Wasser meist unlösliche, unzersetzt destillirbare, ätherartig riechende Flüssigkeiten. Durch Erhitzen mit Wasser verwandeln sie sich in die Ammoniumsalze der entsprechenden einbasischen Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte, z. B.:

$$CH^3—CN + 2H^2O = CH^3—CO.ONH^4$$
Acetonitril — Wasser — Essigsaures Ammonium

Eine ähnliche Umwandlung erleiden die Nitrile beim Kochen mit Kalilauge oder mit starken Mineralsäuren, indem im ersteren Falle unter Ammoniakentwickelung das Kaliumsalz der entsprechenden einbasischen Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte, im letzteren Falle neben Ammoniaksalz die Säure selbst im freien Zustande gebildet wird, z. B.:

$CH^3—CN + KOH + H^2O = CH^3—CO.OK + NH^3$
Acetonitril Kaliumhydroxyd Wasser Essigs. Kalium Ammoniak

$CH^3—CN + HCl + 2H^2O = CH^3—CO.OH + NH^4Cl$
Acetonitril Chlorwasserstoff Wasser Essigsäure Chlorammonium

Mit trocknem Halogenwasserstoff vereinigen sich die Nitrile durch directe Addition zu festen, krystallisirbaren Körpern, z. B. $CH^3—CN.HBr$; $CH^3—CN.HJ$ etc. Auch mit Brom (Br^2) findet eine ähnliche Vereinigung statt.

Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) führt die Nitrile in primäre Aminbasen über, z. B.:

$CH^3—CN + 4H = CH^3—CH^2.NH^2$
Acetonitril Wasserstoff Aethylamin

Formonitril: HCN, ist als Cyanwasserstoff bereits S. 529 besprochen.

Acetonitril: $CH^3—CN$ (Methylcyanür), ist eine farblose, in Wasser lösliche, angenehm riechende, brennbare Flüssigkeit, welche bei 82° C. siedet.

Als Substitutionsproducte des Acetonitrils sind die knallsauren Salze oder Fulminate aufzufassen, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylalkohol bei Gegenwart von Silber- oder Quecksilbersalzen entstehen. Nach ihren Spaltungsproducten erscheinen dieselben als Acetonitril: $CH^3—CN$, in welchem ein Atom Wasserstoff durch die Nitrogruppe: NO^2, und die übrigen beiden Wasserstoffatome durch zwei Atome Silber, bezüglich ein Atom Quecksilber, ersetzt sind: Knallsilber: $CAg^2(NO^2)—CN$; Knallquecksilber: $CHg(NO^2)—CN$.

Knallsilber: $C^2N^2O^2Ag^2$ (Silberfulminat), bildet feine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, die durch Stoss und durch Erhitzen über 100° heftig explodiren. Die Darstellung desselben entspricht der des Knallquecksilbers.

Knallquecksilber: $C^2N^2O^2Hg$ (Mercurifulminat), bildet weisse, seidenglänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche durch Stoss oder Schlag, oder durch Erhitzen mit starkem Knalle explodiren. Um es darzustellen, löse man 1 Thl. Quecksilber in 12 Thln. Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,36 und füge hierzu 5,5 Thle. Alkohol von 90 Proc. Sobald in dem Gemische heftige Reaction eintritt, füge man zur Mässigung derselben allmälig noch 5,5 Thle. Alkohol von 90 Proc. zu. Die anfänglich eintretende, durch ausgeschiedenes metallisches Quecksilber bedingte Schwärzung verschwindet alsbald und es scheiden sich sodann krystallinische Flocken von Knallquecksilber aus, welche nach dem vollständigen Erkalten der Mischung zu sammeln und aus heissem Wasser umzukrystallisiren sind.

Ein Gemisch aus 2 Thln. Knallquecksilber, 1 Thl. Salpeter und einer entsprechenden Menge eines Bindemittels dient als Füllmasse der Zündhütchen.

Die den knallsauren Salzen entsprechende Knallsäure: $C^2N^2O^2H^2$, ist im freien Zustande nicht bekannt; es gelingt nicht, sie aus ihren Salzen abzuscheiden, indem Schwefelwasserstoff daraus unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, Schwefelmetall und Schwefelcyanammonium; Chlorgas aber Chlormetall, Chlorpikrin (s. S. 105) und Chlorcyan erzeugt.

In naher Beziehung zu dem Acetonitril einerseits und der Knallsäure andererseits steht die einbasische, schwierig krystallisirende Fulminursäure: $C^3N^3O^3H^3$, deren Kaliumsalz: $C^3N^3O^3H^2K$, beim Kochen von Knallquecksilber mit wässeriger Chlorkaliumlösung gebildet wird.

Das Propionitril: $C^2H^5—CN$ (Aethylcyanür), siedet bei 98° C.; das Butyronitril: $C^3H^7—CN$ (Propylcyanür), bei 118 bis 119° C.; das Isobutyro-

nitril: C^3H^7—CN (Isopropylcyanür), bei 107 bis 108° C.; das Isovaleronitril: C^4H^9—CN (Isobutylcyanür), bei 126 bis 128° C.

Das Crotonitril: C^3H^5—CN (Allylcyanür), welches im rohen Allylsenföle (s. dort) vorkommt, ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 117 bis 118° C. siedet und bei 0° ein specif. Gewicht von 0,839 besitzt.

II. Isonitrile.

(Pseudonitrile, Carbylamine, Alkylisocyanide.)

Als Isonitrile bezeichnet man solche Cyanverbindungen von Alkoholradicalen, in welchen die Cyangruppe durch das Stickstoffatom mit dem Kohlenstoffkerne des betreffenden Alkoholradicales in Verbindung steht, z. B.:

N≡C	N≡C	N≡C
|	|	|
CH^3	C^2H^5	C^3H^7
Methylisocyanür	Aethylisocyanür	Propylisocyanür

Die Isonitrile werden gebildet:

1. Durch Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf Cyansilber, z. B.:

CH^3J	+	AgCN	+	CH^3—NC	+	AgJ
Jodmethyl		Cyansilber		Methylisocyanür		Jodsilber

2. Beim Erwärmen von Chloroform und einer primären Aminbase mit alkoholischer Kalilösung, z. B.:

$C^2H^5.NH^2$	+	$CHCl^3$	+	3KOH	=	C^2H^5—NC
Aethylamin		Chloroform		Kaliumhydroxyd		Aethylisocyanür
			+	3KCl	+	$3H^2O$
				Chlorkalium		Wasser

In geringer Menge entstehen die Isonitrile auch bei der Darstellung der Nitrile aus alkylschwefelsauren Salzen und Cyankalium und aus Jodalkyl und Cyankalium (s. S. 547).

Die Isonitrile sind farblose, destillirbare Flüssigkeiten von furchtbar unangenehmem Geruche und sehr giftigen Eigenschaften. In Wasser sind sie nur schwer löslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Aether.

Während aus den Nitrilen der Stickstoff leicht in Gestalt von Ammoniak abgeschieden werden kann, der Kohlenstoff der Cyangruppe aber fest mit dem des betreffenden Alkoholradicales verbunden bleibt, wird bei den Umsetzungen der Isonitrile das Kohlenstoffatom der Cyangruppe leicht abgespalten, während der Stickstoff mit dem betreffenden Alkoholradicale verbunden bleibt.

Gegen ätzende Alkalien verhalten sich die Isonitrile ziemlich beständig, dagegen werden sie durch verdünnte Mineralsäuren schon in der Kälte in Ameisensäure und eine Aminbase gespalten, z. B.:

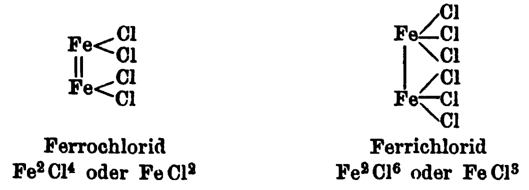
CH^3—NC	+	$2H^2O$	=	H—CO.OH	+	CH^3—NH^2
Methylisocyanür		Wasser		Ameisensäure		Methylamin

Dieselbe Zersetzung vollzieht sich beim Erhitzen der Isonitrile mit Wasser auf etwa 180° C.

Das Methylisocyanür: CH^3.NC (Methylcarbylamin), siedet bei 58 bis 59° C.; das Aethylisocyanür: C^2H^5.NC (Aethylcarbylamin), bei 79° C.; das Isoamylisocyanür: C^5H^{11}.NC (Isoamylcarbylamin), bei 137° C.

Ferrocyan- und Ferricyanverbindungen.

Als Ferro- bezüglich als Ferricyanverbindungen bezeichnet man eine Anzahl eigenthümlicher Doppelcyanide, welche den Atomcomplex $Fe(CN)^6 = Cfy$ enthalten. Da bei den Umsetzungen, welche diese Verbindungen erleiden, die Gruppe $Fe(CN)^6$ stets intact bleibt, und in diesen Doppelcyaniden das Eisen nicht nach den gewöhnlichen analytischen Verfahren nachweisbar ist — es wird weder durch ätzende, noch durch kohlensaure, noch durch Schwefelalkalien gefällt —, so betrachtet man den Atomcomplex $Fe(CN)^6$ als ein Radical. Tritt dieses Radical vierwerthig auf, so bezeichnet man dasselbe als Ferrocyan, fungirt es dagegen nur als dreiwerthiger Atomcomplex, so führt es den Namen Ferricyan. Die Basis der Ferrocyanide und Ferricyanide bilden je das Ferrocyankalium: $K^4Fe(CN)^6$, und das Ferricyankalium: $K^3Fe(CN)^6$, bezüglich die diesen Kaliumsalzen entsprechenden Wasserstoffverbindungen, der Ferrocyanwasserstoff: $H^4Fe(CN)^6$, und der Ferricyanwasserstoff: $H^3Fe(CN)^6$. Die nähere Constitution dieser Verbindungen und die scheinbare Verschiedenheit in der Werthigkeit der darin enthaltenen Radicale: $Fe(CN)^6$, lässt sich leicht aus der Werthigkeit des Eisens erklären. Wie im I. anorg. Thle., S. 575 u. 581 erörtert wurde, tritt das vierwerthige Eisen in den Ferroverbindungen scheinbar nur zweiwerthig, in den Ferriverbindungen scheinbar nur dreiwerthig auf, z. B.:



Ferrochlorid Fe^2Cl^4 oder $FeCl^2$ | Ferrichlorid Fe^2Cl^6 oder $FeCl^3$

Wird in dem Ferrochlorid jedes Atom Chlor durch das dreiwerthige Radical C^3N^3 *) ersetzt, so resultirt der Atomcomplex $Fe^2(CN)^{12}$ als achtwerthiges Radical, findet dagegen in dem Ferrichlorid der Ersatz der sechs Chloratome durch viermal die dreiwerthige Gruppe C^3N^3 statt, so entsteht das sechswerthige Radical $Fe^2(CN)^{12}$:

Fe<(C³N³=)(C³N³=) || Fe<(C³N³=)(C³N³=) | Fe<(C³N³—)(C³N³=) | Fe<(C³N³—)(C³N³=)

*) Die Constitution dieser dreiwerthigen Gruppe ist wahrscheinlich die folgende:

```
—C═N—C—
 |     ||
 N     N
  \\  /
    C
    |
```

Die im Vorstehenden gebrauchten Formeln der Kalium- und der Wasserstoffverbindungen des Ferro- und Ferricyans sind somit entsprechend der Constitution dieser beiden Radicale zu verdoppeln. Der grösseren Einfachheit wegen sollen in dem vorliegenden Werke für die Verbindungen dieser beiden Radicale nur die halbirten Formeln gebraucht, deshalb die Radicale selbst nur halb so gross angenommen und somit entsprechend obiger Formelschreibweise das halbirte Radical Ferrocyan: $Fe(CN)^6$, als vierwerthig, das halbirte Radical Ferricyan: $Fe(CN)^6$, als dreiwerthig betrachtet werden.

Die Ferro- und die Ferricyanverbindungen sind nicht giftig. Die Ferro- und die Ferricyanide der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser löslich, die der Erdmetalle und der Schwermetalle dagegen unlöslich. Die in Wasser löslichen Ferrocyanide besitzen im krystallisirten Zustande eine gelbe, die entsprechenden Ferricyanide eine rubinrothe Farbe. Kalihydrat führt die unlöslichen Ferrocyanide in lösliches Ferrocyankalium über, indem das mit dem Ferrocyan verbundene Metall als Oxyd abgeschieden oder durch das überschüssige Alkali gelöst wird. Die unlöslichen Ferricyanide liefern bei analoger Behandlung meist ein Gemisch aus Ferri- und Ferrocyankalium.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Ferro- und Ferricyanide vollständig, meist unter Entwickelung von Kohlenoxyd. Chlor, Brom und andere Oxydationsmittel führen die Ferrocyanide in Ferricyanide über. Salpetersäure und salpetrige Säure führen die Ferro- und Ferricyanide zunächst in Nitroprusside (s. unten) über und bewirken bei längerer Einwirkung schliesslich tiefergreifende Zersetzungen.

I. Ferrocyanide.

Ferrocyankalium: $K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$.

(K: 36,97; Fe: 13,27; CN: 36,97; H^2O: 12,79.)

Syn.: *Kalium ferrocyanatum, ferro-kalium-cyanatum, kalium borussicum,* gelbes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür.

Geschichtliches. Das Ferrocyankalium ist im unreinen Zustande von Dippel (1710), im reinen Zustande von Magnet (1750) zuerst dargestellt.

Das Ferrocyankalium verdankt seinen Namen „gelbes Blutlaugensalz“ dem Umstande, dass es früher durch Erhitzen von Blut und Pottasche bereitet wurde. Dasselbe bildet sich beim Erwärmen von Cyankaliumlösung mit Eisensulfür, Eisenoxydulhydrat, kohlensaurem Eisenoxydul und sogar mit fein vertheiltem metallischen Eisen.

Darstellung. Die fabrikmässige Darstellung des Blutlaugensalzes geschieht meist durch Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Stoffe oder der daraus bereiteten Kohle mit Pottasche unter Zusatz von Eisen. Zu diesem Zwecke trocknet man zunächst die stickstoffhaltigen Rohmaterialien, wie Horn, Haare, Abfälle von Leder, Wolle, seltener Blut, in Darrkammern bis zur beginnenden Zersetzung, oder man verkohlt dieselben in gusseisernen Kesseln, wobei schon der grösste Theil des Stickstoffs als Ammoniak und Ammoniumcarbonat entweicht, die durch geeignete Vorrichtungen zu besonderer Verarbeitung aufgefangen werden. Das weitere Zusammenschmelzen der Rohmaterialien geschieht entweder in geschlossenen eisernen Gefässen (Muffeln oder Birnen), oder im offenen Flammofenfeuer. Das Mengenverhältniss zwischen Pottasche, Eisen und stickstoffhaltiger Substanz ist je nach dem Stickstoffgehalte der letzteren ein sehr verschiedenes. Meist trägt man die stickstoffhaltige Substanz im Verein mit dem Eisen allmälig in die glühende geschmolzene Pottasche ein und regelt hierdurch einestheils die sehr lebhafte Reaction, anderentheils verhütet man das Uebersteigen der Schmelze. Ist die Masse vollkommen gemischt und vollständig geschmolzen, so wird sie ausgeschöpft, nach dem Erkalten zerkleinert und alsdann mit heissem Wasser extrahirt. Das durch Einwirkung der stickstoffhaltigen Kohle auf die Pottasche gebildete, in der Schmelze als Hauptbestandtheil vorhandene Cyankalium:

$$K^2CO^3 + 4C + 2N = 2KCN + 3CO,$$

setzt sich bei diesem Auslaugungsprocesse mit dem Schwefeleisen, welches durch gemeinsame Einwirkung von Kohle und Eisen auf die schwefelsauren Salze der Pottasche und die Schwefelverbindungen der stickstoffhaltigen Rohstoffe gebildet ist, zu Ferrocyankalium um:

$$6KCN + FeS = K^2S + K^4Fe(CN)^6.$$

Die Rohschmelze selbst enthält noch kein Ferrocyankalium, sondern enthält als wesentlichsten Bestandtheil nur Cyankalium neben kleineren oder grösseren Mengen von Schwefelcyankalium, cyansaurem Kalium, Schwefelkalium, Schwefeleisen, Kaliumeisensulfuret, unveränderter Pottasche und deren Verunreinigungen. Die durch Extrahiren der Schmelze gewonnene Lauge, „die Blutlauge“, welche durch gelöstes Eisenkaliumsulfuret: $K^2S + FeS$, meist grün bis schwarzgrün gefärbt ist, liefert nach dem Klären, Eindampfen und Krystallisiren zunächst das „Rohsalz“, welches alsdann durch Umkrystallisiren und langsames Erkaltenlassen der heissen Lösungen in das „Reinsalz“ des Handels übergeführt wird.

Da bei Anwendung von möglichst schwefelfreien Rohmaterialien die Ausbeute an Cyankalium unter obigen Bedingungen wesentlich erhöht wird, so wendet man häufig zur Blutlaugensalzdarstellung möglichst gereinigte Pottasche an, schmilzt diese ohne Eisenzusatz mit den stickstoffhaltigen Rohstoffen zusammen und digerirt schliesslich die durch Extrahiren der Schmelze erhaltene Lauge mit frisch gefälltem Eisenhydroxydul oder kohlensaurem Eisenoxydul:

$$6KCN + FeCO^3 = K^4Fe(CN)^6 + K^2CO^3.$$

Kleine Mengen von Ferrocyankalium werden in Folge des Stickstoffgehaltes der Steinkohle auch als Nebenproduct gewonnen bei der Darstellung der Pottasche nach dem Leblanc'schen Verfahren.

Eigenschaften. Das Ferrocyankalium bildet grosse, citronengelbe bis orangefarbene, luftbeständige Octaëder des quadratischen Systems mit stark ausgebildeter basischer Endfläche. Die Krystalle sind sehr weich

und besitzen ausgezeichnete Spaltbarkeit. Das specif. Gewicht derselben beträgt 1,86. Das krystallisirte Salz enthält drei Molecüle Krystallwasser, welche es bei 100° C. vollständig verliert; es zerfällt dabei zu einem weissen Pulver. Bei stärkerem Erhitzen wird es unter Bildung von Cyankalium zersetzt (s. S. 542). Das krystallisirte Salz löst sich in 4 Thln. Wasser von 15° C. und in 2 Thln. von 100° C. zu einer gelben, salzig schmeckenden, nicht giftig wirkenden, neutralen Flüssigkeit. In Alkohol ist dasselbe nicht löslich. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich im Sonnenlichte, erleidet die wässerige Lösung des Ferrocyankaliums allmälig eine Zersetzung.

Stärkere Mineralsäuren scheiden aus der wässerigen Lösung des Ferrocyankaliums Ferrocyanwasserstoff: $H^4Fe(CN)^6$, ab; beim Erhitzen entwickelt sich Blausäure (vergl. S. 534).

Der Ferrocyanwasserstoff: $H^4Fe(CN)^6$, bildet farb- und geruchlose, stark sauer schmeckende, blättrige Krystalle, welche in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Derselbe ist eine schwache vierbasische Säure. An der Luft und beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung zersetzt er sich leicht unter Blaufärbung und Entwickelung von Cyanwasserstoff.

Zur Darstellung des Ferrocyanwasserstoffs versetze man bei Luftabschluss eine kalte, wässerige Ferrocyankaliumlösung (1 : 5) mit starker Salzsäure und schüttle die Mischung zur Vermehrung der Abscheidung mit Aether.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme das Ferrocyankalium vollständig unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Bildung von Eisen-, Kalium- und Ammoniumsulfat:

$$K^4Fe(CN)^6 + 6H^2SO^4 + 6H^2O = 6CO + FeSO^4 + 2K^2SO^4 + 3(NH^4)^2SO^4.$$

Mässig concentrirte Salpetersäure führt das Ferrocyankalium in Nitroprussidkalium über (s. unten); concentrirte Salpetersäure bewirkt vollständige Zersetzung unter Entwickelung von Cyan und Stickstoff, sowie Bildung von Oxalsäure etc.

Chlor und Brom führen das Ferrocyankalium in Ferricyankalium (s. d.) über. Dieselbe Umwandlung bewirken auch Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, übermangansaures Kalium, Braunstein, Chromsäure und andere Oxydationsmittel. Jod bewirkt diese Umwandlung nur theilweise. Bei anhaltender Einwirkung von Chlor oder von Brom, namentlich in der Wärme, entsteht Berlinergrün: $Fe^3(CN)^8$, als ein grünes, leicht in Berlinerblau übergehendes Pulver.

Mit den Salzen der alkalischen Erdmetalle und der Schwermetalle liefert die Lösung des Ferrocyankaliums in Wasser schwer oder unlösliche Niederschläge, indem hierbei die 4 Atome Kalium entweder ganz oder theilweise durch jene Metalle ersetzt werden. Besonders charakteristisch ist sein Verhalten gegen Eisensalze: Wird seine wässerige Lösung bei Luftabschluss mit einer Eisenoxydulsalzlösung versetzt, so entstehen weisse Niederschläge von Kaliumferroeisencyanür und Ferroeisencyanür: $K^2Fe[Fe(CN)^6]$ und $Fe^2[Fe(CN)^6]$, welche sich bei Luftzutritt beide rasch blau färben. Erstere Verbindung bildet sich

auch bei der Darstellung der Blausäure (vergl. S. 534). Eisenoxydsalze bewirken in der Lösung des Ferrocyankaliums sofort einen tief blauen Niederschlag von Berlinerblau (s. dort).

Anwendung. Das Ferrocyankalium findet ausgedehnte Verwendung zur Herstellung des Berlinerblaues, des Cyankaliums, des Ferricyankaliums, sowie der meisten anderen Cyanverbindungen. In der analytischen Chemie dient es als empfindliches Reagens auf Eisenoxydsalze.

Prüfung. Das Ferrocyankalium gelange nur in wohlausgebildeten, rein gelben oder orangegelben Krystallen zur Anwendung. Dasselbe enthalte nur Spuren von Kaliumsulfat; es sei frei von Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat, sowie von Chlorkalium.

Die wässerige Lösung reagire neutral und brause nicht auf Zusatz einer verdünnten Mineralsäure: Kaliumcarbonat; Chlorbaryum rufe in der 1 : 100 bereiteten Lösung keine oder doch nur erst nach einiger Zeit eine sehr schwache Trübung hervor: Kaliumsulfat —. Ueber die Prüfung auf Chlorkalium vergl. Prüfung des Ferricyankaliums.

Um Ferrocyankalium in einer Lösung maassanalytisch zu bestimmen, füge man zu der stark verdünnten (etwa 1 : 1000), mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit unter Umrühren so lange Chamäleonlösung zu, bis die rein gelbe Farbe in eine rothgelbe übergegangen ist. Der Wirkungswerth der Chamäleonlösung ist vorher gegen reines Blutlaugensalz festzustellen.

Ferrocyannatrium: $Na^4Fe(CN)^6 + 12 H^2O$, und Ferrocyanammonium: $(NH^4)^4Fe(CN)^6 + 3 H^2O$, welche durch Neutralisation von Ferrocyanwasserstoffsäure oder durch Erwärmen von Berlinerblau mit Natronlauge, bezüglich Ammoniakflüssigkeit entstehen, bilden gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Ferrocyanbaryum: $Ba^2Fe(CN)^6 + 6 H^2O$, krystallisirt in kleinen, vierseitigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen. Die Darstellung desselben entspricht der des Natriumsalzes. Ferrocyanbaryum-Kalium: $K^2BaFe(C)^6 + 5 H^2O$, entsteht beim Vermischen der concentrirten Lösungen von Chlorbaryum und Ferrocyankalium. Es bildet gelbliche, glänzende, schwer lösliche Krystalle.

Den beiden Baryumferrocyaniden entsprechen auch je zwei Calcium-, Strontium- und Magnesiumferrocyanide, welche jenen in ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften und ihrer Darstellungsweise gleichen; in Wasser sind sie jedoch leichter löslich als die Baryumverbindungen.

Die Ferrocyanide der meisten anderen Metalle werden als unlösliche, zuweilen noch kaliumhaltige Niederschläge erhalten, wenn man Ferrocyankaliumlösung zu den betreffenden Metallsalzlösungen fügt.

Ferrocyanblei: $Pb^2Fe(CN)^6$, ist ein weisser, in Wasser, Ammoniak und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag.

Ferrocyanzink, $Zn^2Fe(CN)^6 + 3H^2O$.

(Zn: 32,83; Fe: 14,14; CN: 39,39; H^2O; 13,64.)

Syn.: *Zincum ferrocyanatum*, *zincum cyanatum cum ferro*, *zincum borussicum*, *zincum zooticum*, Zinkeisencyanür.

Darstellung. Eine Lösung von 6 Thln. Ferrocyankalium in 60 Thln. Wasser werde unter Umrühren gegossen in eine Auflösung von 8 Thln. schwefelsauren Zinks in 180 Thln. Wasser:

$$[K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O] + 2(ZnSO^4 + 7H^2O) = [Zn^2Fe(CN)^6 + 3H^2O]$$

Ferrocyankalium	Schwefels. Zink	Ferrocyanzink
(422)	(574)	(396)

$$+ 2K^2SO^4 + 14H^2O$$

Schwefels. Kalium	Wasser.

Der entstandene weisse Niederschlag werde zunächst durch Decantiren, dann auf dem Filter so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaction mehr liefert, und schliesslich bei mässiger Wärme getrocknet.

Eigenschaften. Das Ferrocyanzink ist ein nicht giftiges, weisses, geruch- und geschmackloses, amorphes Pulver, welches in Wasser, Ammoniak und verdünnten Säuren unlöslich ist. Beim Kochen mit etwas stärkeren Mineralsäuren liefert es Cyanwasserstoff. Bei Luftzutritt geglüht, verwandelt sich das Ferrocyanzink in ein Gemisch von Zinkoxyd und Eisenoxyd, dem meist etwas kohlensaures Kalium beigemengt ist, da es nur schwierig gelingt, das Präparat durch Auswaschen vollständig von Kaliumsalzen zu befreien.

Prüfung. Das Ferrocyanzink sei ein weisses Pulver, welches an verdünnte Salzsäure (1 : 10) und verdünnten Salmiakgeist (1 : 10) nichts abgiebt. In Kali- oder Natronlauge löse es sich vollständig auf. Der salzsaure Auszug des Präparates liefere keine Blausäurereaction (vergl. S. 531 u. f.), auch werde er durch Chlorbaryumlösung gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt.

Das Ferrocyanzink ist stets auch dann zu dispensiren, wenn nur *zincum cyanatum*, *zincum hydrocyanatum*, *zincum zooticum*, *zincum borussicum* verordnet wird, es sei denn, dass ausdrücklich die Angabe „*sine ferro*" beigefügt ist. Nur in letzterem Falle ist das giftige Cyanzink: $Zn(CN)^2$, arzneilich zu verabfolgen (vergl. S. 544).

Ferrocyancadmium ist ein weisser, Ferrocyannickel ein grünlicher, Ferrocyankobalt ein roth-violetter Niederschlag.

Ferrocyaneisen: $Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + xH^2O$ oder $Fe^7(CN)^{18} + xH^2O$.

Syn.: *Ferrum cyanatum, ferrum borussicum, ferrum zooticum*, Ferrieisencyanür, Ferriferrocyanid, Berlinerblau.

Mit dem Namen „Berlinerblau" fasst man häufig alle blauen Farbstoffe zusammen, die aus Ferro- und Ferricyankalium durch Wechselzersetzung mit Eisensalzen erhalten werden. Berlinerblau im engeren Sinne ist jedoch nur die Eisenoxydverbindung des Ferrocyans, der im reinen Zustande obige Formel zukommt.

Geschichtliches. Das Berlinerblau ist die älteste der Cyanverbindungen. Es wurde durch Zufall (etwa 1704) von Diesbach und Dippel entdeckt, als ersterer Cochenillelack mittelst eines Kalis bereiten wollte, welches zuvor von Dippel zur Reinigung des nach ihm benannten Thieröles verwendet worden war. Die Methode der Darstellung veröffentlichte jedoch erst Woodward im Jahre 1724.

Darstellung. Im reinen Zustande erhält man das Berlinerblau, wenn man eine Lösung von Ferrocyanwasserstoff zu einer Lösung von Eisenchlorid setzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Zusatz von Ferrocyankaliumlösung zu einer etwas im Ueberschusse befindlichen Eisenchloridlösung:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{3[K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O]} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{2Fe^2Cl^6} = \underset{\text{Berlinerblau}}{Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + xH^2O} + \underset{\text{Chlorkalium}}{12KCl}$$

Das auf letztere Weise gebildete Berlinerblau ist stets kalihaltig, jedoch lässt es sich durch anhaltendes Auswaschen mit salzsäurehaltigem, heissem Wasser auch in die reine Verbindung überführen. Zur Darstellung des Berlinerblaues giesse man unter Umrühren eine Lösung von 10 Thln. Ferrocyankalium in 100 Thln. Wasser in ein Gemisch aus 12 Thln. officineller Eisenchloridlösung vom specif. Gewichte 1,463 bis 1,465 und 120 Thln. Wasser. Nach dem Absetzen werde der voluminöse blaue Niederschlag sorgfältig durch Decantiren, und zwar zunächst mit salzsäurehaltigem, schliesslich mit reinem, heissem Wasser ausgewaschen. Da der Niederschlag beim Trocknen fest an dem Filter haftet, so löse man ihn nach dem Abtropfen noch feucht davon ab und trockne ihn in einer Porcellanschale oder auf einer porösen Thonplatte.

Eigenschaften. Das Berlinerblau bildet ein tiefblaues, amorphes Pulver oder tiefblaue, fast schwarze Massen mit kupferfarbenem Glanze. Im lufttrocknen Zustande enthält es noch 20 bis 25 Proc. Wasser, welches unter theilweiser Zersetzung vollständig erst bei 250° C. entweicht. In Wasser, Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren ist es unlöslich. Namentlich im frisch gefällten Zustande oder nach vorheriger Behandlung mit verdünnter Salzsäure löst sich das Berlinerblau in wässeriger Oxalsäurelösung und in weinsaurer Ammoniumlösung zu einer tiefblauen Flüssigkeit, welche bisweilen als Tinte Verwendung findet. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Blausäureentwickelung zu einer farblosen,

kleisterartigen Masse, aus der durch Zusatz von Wasser wieder Berlinerblau gebildet wird. Aehnlich verhält sich auch concentrirte Salzsäure bei mässiger Wärme. Kali- oder Natronlauge zersetzen das Berlinerblau in Eisenhydroxyd und in Kalium- bezüglich Natriumeisencyanür. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich allmälig in Eisenoxyd.

Das käufliche Berlinerblau — Pariser-, Hamburger-, Erlangerblau, Diesbacher Blau, Williamson's Blau, Mineralblau etc. — ist fast immer ein Gemisch aus verschiedenen Eisenferrocyaniden, denen nicht selten noch fremde Beimengungen, wie Thonerde, Kreide, Gyps, Schwerspath etc., zugefügt werden. Zur Darstellung des käuflichen Berlinerblaues wendet man selten reines Eisenoxyd an, sondern benutzt zur Fällung der Blutlaugensalzlösung gewöhnlich nur Eisenvitriol, welcher mehr oder minder stark oxydhaltig ist. Der hierdurch gebildete hellblaue Niederschlag, welcher aus einem Gemische von Berlinerblau und weissem Ferrokaliumeisencyanür: $K^2Fe[Fe(CN)^6]$, besteht, wird alsdann behufs vollständiger Umwandlung in Berlinerblau mit lufthaltigem Wasser oder mit Chlorwasser gewaschen und schliesslich zur Entfernung von Eisenoxyd und basischen Eisensalzen mit Salzsäure behandelt. An Stelle von Chlorwasser dient häufig auch Salpetersäure.

Die Darstellung des käuflichen Berlinerblaues geschieht häufig auch in der Weise, dass man Blutlaugensalzlösung mit oxydfreiem Eisenvitriol heiss fällt, den entstandenen weissen Niederschlag von Ferrokaliumferrocyanür rasch auswäscht und ihn dann mit Chlor oder Salpetersäure oder auch Eisenchlorid so weit oxydirt, bis er eine rein blaue Farbe angenommen hat.

Der Hauptbestandtheil des auf diese Weise gewonnenen käuflichen Berlinerblaues scheint die Verbindung $Fe^5(CN)^{12}$ zu sein, welche identisch mit dem Turnbull's Blau (s. unten) ist.

Das Berlinerblau findet Anwendung als Malerfarbe, ferner im Zeug- und Tapetendruck, sowie zum Färben von Wolle, Baumwolle und Seide. Für letztere Zwecke pflegt man den Farbstoff meist direct auf der Faser zu erzeugen, indem man entweder die zu färbenden Stoffe mit Eisenoxydsalzlösung imprägnirt und sie alsdann durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Blutlaugensalzlösung hindurchzieht, oder indem man die Faser mit Ferrocyanwasserstoffsäure tränkt und sie alsdann der Einwirkung der Luft aussetzt, wodurch Blausäure entweicht und Berlinerblau sich abscheidet.

Zur Erkennung des Berlinerblaues und der damit gefärbten Gegenstände dient das Verhalten gegen Natronlauge. Versetzt man damit den betreffenden blauen Farbstoff, so verschwindet die Blaufärbung, um auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure wieder zu erscheinen. Unterwirft man ferner das Berlinerblau mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) der Destillation, so lässt sich in dem Destillate leicht Blausäure nach den auf S. 531 bis 533 angegebenen Reactionen nachweisen.

Prüfung. Um das Berlinerblau auf fremde Beimengungen zu prüfen, äschere man 1 bis 2 g davon durch anhaltendes schwaches Glühen in einem offenen Tiegel vollständig ein (vergl. S. 163), zerreibe den kohlefreien Rückstand und koche ihn alsdann mit Salzsäure: unter schwachem Aufbrausen resultire eine vollständige Lösung: Schwerspath, Kieselsäure etc. —. Bei zu

starkem Glühen des Berlinerblaues löst sich das zurückbleibende Eisenoxyd nur sehr langsam auf. Nachdem die so erzielte Lösung mit etwas Salpetersäure gekocht ist, theile man dieselbe in zwei Theile, versetze den einen mit überschüssigem Salmiakgeist, den anderen mit überschüssiger Natronlauge und filtrire. Das ammoniakalische Filtrat sei ungefärbt: Kupfer —, und erleide auf Zusatz von Natriumcarbonat keine Trübung: alkalische Erden —. Das alkalische Filtrat werde weder durch Schwefelwasserstoff: Blei, Zink —, noch, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, durch kohlensaure Ammoniumlösung getrübt: Thonerde —.

Kaliumferrocyaneisen: $K^2Fe^2[Fe(CN)^6]^2 + xH^2O$.

Lösliches Berlinerblau, Kaliumferrieisencyanür, Kaliumferriferrocyanid.

Das in Wasser lösliche Berlinerblau wird gebildet, wenn man die Lösungen von 2 Mol. Ferrocyankalium und von 1 Mol. Eisenchlorid vermischt:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{2[K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O]} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^2Cl^6} = \underset{\text{Kaliumferrocyaneisen}}{K^2Fe^2[Fe(CN)^6]^2 + xH^2O} + \underset{\text{Chlorkalium}}{6KCl}$$

Zur Darstellung des löslichen Berlinerblaues giesse man unter Umrühren eine Lösung von 10 Thln. Ferrocyankalium in 100 Thln. Wasser in ein Gemisch von $5\frac{1}{2}$ Thln. officineller Eisenchloridlösung vom specif. Gewichte 1,463 bis 1,465 und 100 Thln. Wasser. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag gesammelt und mit verdünntem Alkohol sorgfältig ausgewaschen. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand ist hierauf zu vollständiger Entfernung von noch anhaftendem Blutlaugensalze in Wasser zu lösen, durch Zusatz von etwas Alkohol wieder zu fällen und schliesslich nach dem Abtropfen bei mässiger Wärme zu trocknen.

Eigenschaften. Das lösliche Berlinerblau bildet ein tiefblaues Pulver oder blau-violett gefärbte, amorphe Massen. In reinem Wasser löst es sich mit prachtvoll blauer Farbe; in Salzlösungen und in Alkohol, selbst auch in verdünntem, ist es unlöslich. Beim Kochen trübt sich die blaue wässerige Lösung unter Abscheidung eines braunen Bodensatzes. Durch Trocknen bei 100 bis 110° C. verliert das Präparat seine Löslichkeit in Wasser.

Die meisten Metallsalze scheiden aus der Lösung des Berlinerblaues unlösliche Niederschläge ab. Eisenoxydulsalzlösung verwandelt es in Turnbull's Blau: $Fe^5(CN)^{12}$; Eisenoxydsalzlösung in gewöhnliches, in Wasser unlösliches Berlinerblau.

Das lösliche Berlinerblau findet eine beschränkte Anwendung zur Herstellung blauer Tinte.

Ferrocyanmangan: $Mn^2Fe(CN)^6 + 7H^2O$, ist ein braunes, Ferrocyankupfer: $Cu^2Fe(CN)^6 + 10H^2O$ (Hatschettbraun), ein rothbraunes Pulver; Mercuro- und Mercuriferrocyan bilden weisse Pulver; Ferro-

cyansilber: $Ag^4Fe(CN)^6 + H^2O$, ist ein weisser, in Ammoniak und in kochender Schwefelsäure (Wasser und Schwefelsäure zu gleichen Theilen) löslicher, in verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag.

II. Ferricyanverbindungen.

Ferricyankalium: $K^3Fe(CN)^6$.

(K: 35,56; Fe: 17,02; CN: 47,42.)

Syn.: *Kalium ferricyanatum*, *ferri-kalium cyanatum*, rothes Blutlaugensalz, Gmelin'sches Salz, Ferridcyankalium, Kaliumeisencyanid.

Geschichtliches. Das Ferridcyankalium ist von L. Gmelin im Jahre 1822 entdeckt.

Dasselbe entsteht durch Oxydation des Ferrocyankaliums (vergl. S. 553).

Darstellung. In eine verdünnte, kalte, wässerige Lösung von Ferrocyankalium leite man so lange Chlor ein, oder füge soviel Brom zu, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Eisenchlorid nicht mehr blau, sondern nur braun gefärbt wird:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{K^4Fe(CN)^6} + \underset{\text{Chlor}}{Cl} = \underset{\text{Ferricyankalium}}{K^3Fe(CN)^6} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl}$$

Die so erzielte Lösung werde alsdann rasch bis zur Krystallisation eingedampft, und die zuerst anschiessenden rubinrothen Krystalle gesammelt. Das gebildete Chlor-, bezüglich Bromkalium bleibt in der Mutterlauge.

Behufs technischer Gewinnung des Ferricyankaliums leitet man über gepulvertes, theilweise entwässertes Ferrocyankalium so lange Chlor, bis eine Probe durch Eisenoxydsalzlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Das auf diese Weise gewonnene Gemisch aus Ferricyankalium und Chorkalium wird entweder als solches direct in den Handel gebracht oder durch Umkrystallisation noch zuvor gereinigt.

Eigenschaften. Das Ferricyankalium krystallisirt in dunkelrubinrothen, wasserfreien, nicht giftigen, rhombischen Prismen vom specif. Gewichte 1,85. Es löst sich in $2^1/_2$ Thln. kalten und in $1^1/_2$ Thln. kochenden Wassers zu einer braungrün gefärbten Flüssigkeit. In Alkohol ist es unlöslich. Bei längerer Aufbewahrung, besonders im Lichte, erleidet die wässerige Lösung des Ferricyankaliums eine Zersetzung, indem Ferrocyankalium und ein blauer, unlöslicher Körper gebildet wird. Reducirende Agentien führen das Ferricyankalium, namentlich in alkalischer Lösung, leicht in Ferrocyankalium über. Dieselbe Umwandlung bewirken fein vertheilte Metalle, wie Eisen, Zinn, Wismuth, Antimon, Quecksilber, Silber etc. In alkalischer Lösung wirkt das Ferricyankalium als ein kräftiges Oxydationsmittel.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure, ebenso Chlor und Brom zerstören das Ferricyankalium bei längerer Einwirkung, besonders in der Wärme, vollständig. Verdünnte Salpetersäure bildet beim Kochen Nitroprussidkalium; verdünnte Salz- oder Schwefelsäure erzeugen in der Kälte Ferricyanwasserstoff: $H^3Fe(CN)^6$, welcher in braunen Nadeln krystallisirt, in der Wärme dagegen Cyanwasserstoff.

Die meisten Salze der Schwermetalle scheiden aus der Lösung des Ferricyankaliums unlösliche Ferricyanmetalle ab. Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Eisenoxydulsalze, welche die Abscheidung eines tiefblauen, dem Berlinerblau sehr ähnlichen Niederschlags von Turnbull's Blau: $Fe^5(CN)^{12}$, verursachen:

$$\underset{\text{Ferricyankalium}}{2K^3Fe(CN)^6} + \underset{\text{Schwefels. Eisenoxydul}}{3FeSO^4} = \underset{\text{Turnbull's Blau}}{Fe^3[Fe(CN)^6]^2} + \underset{\text{Schwefels. Kalium}}{3K^2SO^4}$$

Da Eisenoxydsalze in einer Lösung von Ferricyankalium keine Fällung, sondern nur eine Braunfärbung verursachen, so dient dieses Salz als Reagens auf Eisenoxydulsalze.

Werden die unlöslichen Ferricyanide mit Kalilauge übergossen, so wird Ferricyankalium regenerirt unter Abscheidung der betreffenden Metalle in Gestalt von Hydroxyden. Sind letztere jedoch einer weiteren Oxydation fähig, so findet eine Reduction des gebildeten Ferricyankaliums zu Ferrocyankalium statt.

Das Ferricyankalium dient zur Erzeugung von Turnbull's Blau, sowie als Oxydationsmittel in der Kattundruckerei. In der analytischen Chemie findet es als empfindliches Reagens auf Eisenoxydulsalze Verwendung.

Prüfung. Das Ferricyankalium bildet wohlausgebildete, rubinrothe Krystalle. Die frisch bereitete wässerige Lösung (1 : 100) werde durch Eisenoxydsalz nicht blau gefärbt: Ferrocyankalium —. Der durch Silbernitrat in der wässerigen Lösung entstandene gelbbraune Niederschlag löse sich nach dem Auswaschen vollständig oder doch nahezu vollständig in der zehnfachen Menge eines kochenden Gemisches gleicher Volume reiner concentrirter Schwefelsäure und Wasser: Chlor-, Bromkalium —. Etwa gebildetes Chlor- oder Bromsilber bleibt hierbei ungelöst, während das Ferricyansilber unter Zersetzung in Lösung geht.

Die maassanalytische Bestimmung des Ferricyankaliums beruht auf dem Verhalten dieses Salzes gegen Jodkalium in salzsaurer Lösung:

$$K^3Fe(CN)^6 + KJ = K^4Fe(CN)^6 + J.$$

Zu diesem Zwecke löse man 0,5 bis 1 g des zu bestimmenden Salzes in einer reichlichen Menge Wasser, füge 1 bis 2 g Jodkalium und alsdann Salzsäure bis zur entschieden sauren Reaction zu. Um eine Rückzersetzung des gebildeten Ferrocyankaliums durch das ausgeschiedene Jod zu vermeiden, setze man alsdann einen Ueberschuss einer eisenfreien Zinkvitriollösung zu, stumpfe hierauf die freie Säure mit einer gesättigten Lösung von reinem Natriumbicarbonat soweit ab, dass ein mässiger Ueberschuss davon vorhanden ist, und

bestimme alsdann das ausgeschiedene Jod mittelst Normal-unterschwefligsaurer Natriumlösung, wie im I. anorgan. Thl., S. 171 u. 204 angegeben ist. Jeder Cubikcentimeter verbrauchter Normal-unterschwefligsaurer Natriumlösung entspricht 0,0127 g Jod, bezüglich 0,0329 g Ferricyankalium.

Nitroprussidverbindungen.

Als Nitroprusside bezeichnet man die Salze einer zur Gruppe der Nitrosoverbindungen gehörenden Säure der Formel $H^2Fe(NO)(CN)^5$, welche entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure, Untersalpetersäure oder salpetriger Säure auf Ferro- oder Ferricyankalium.

Nitroprussidnatrium: $Na^2Fe(NO)(CN)^5 + 2 H^2O$. Zur Darstellung dieses Salzes digerirt man 1 Thl. gelben Blutlaugensalzes mit 2 Thln. concentrirter Salpetersäure und einem gleichen Volumen Wasser bei gelinder Wärme, bis eine Probe der braunen Flüssigkeit Eisenoxydulsalz nicht mehr blau, sondern nur noch schieferfarben fällt. Diese Umsetzung vollzieht sich unter Entwickelung von Stickoxyd, Stickstoff, Cyan, Cyanwasserstoff und Kohlensäureanhydrid. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Salpeter ab, verdünnt sie mit Wasser, neutralisirt sie mit kohlensaurem Natrium und dampft zur Krystallisation ein. Beim Erkalten der genügend concentrirten Lösung scheiden sich rothe Krystalle aus, die sich leicht von den mitausgeschiedenen Salpeterkrystallen trennen lassen. Aus der Mutterlauge kann durch Vermischen mit dem 3- bis 4fachen Volume Alkohol und Eindampfen der von dem ausgeschiedenen Salpeter abfiltrirten Flüssigkeit noch mehr von dem Nitroprussidnatrium gewonnen werden.

Eigenschaften. Das Nitroprussidnatrium bildet durchsichtige, in $2^1/_2$ Thln. kalten Wassers lösliche, dunkelrothe, rhombische Krystalle. Die wässerige Lösung erleidet bei der Aufbewahrung eine Zersetzung, unter Abscheidung eines blauen Niederschlages. Mit löslichen Schwefelmetallen, nicht aber mit freiem Schwefelwasserstoff, färbt sich die wässerige Lösung des Nitroprussidnatriums intensiv purpurroth. Diese Rothfärbung geht rasch in Violett und in Blau über, und wird schliesslich missfarbig. Mit Natronlauge erwärmt, zersetzt es sich unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von Ferrocyannatrium und salpetrigsaurem Natrium. Mit vielen Salzen der Schwermetalle liefert es schwer- oder unlösliche Niederschläge, so z. B. mit Kupfersalzen das in Wasser ziemlich unlösliche, grünliche, am Lichte veränderliche Nitroprussidkupfer: $CuFe(NO)(CN)^5$.

Das Nitroprussidnatrium dient als sehr scharfes Reagens auf lösliche Schwefelmetalle, sowie auch auf Schwefelwasserstoff, nach vorherigem Zusatz von Ammoniakflüssigkeit. Das Nitroprussidkupfer hat zeitweilig Verwendung gefunden zur Prüfung ätherischer Oele auf Terpentinöl.

Cyansäuren und Cyanate.

Von der Formel der Cyansäure: CNOH, sind theoretisch zwei isomere Verbindungen möglich, nämlich:

I.	II.
C≡N	C=O
|	‖
OH	NH

Die Verbindung der Formel I bezeichnet man als Cyansäure oder auch als ächte Cyansäure, die der Formel II als Isocyansäure, Pseudocyansäure oder auch als Carbonylimid oder Carbimid. Welche dieser beiden Formeln der einzigen, bisher nur bekannten Cyansäure und den davon sich ableitenden Cyanaten zukommt, ist noch unentschieden. Nur in Verbindung mit einwerthigen Alkoholradicalen, als zusammengesetzte Aether, sind vorläufig beide Säuren mit Sicherheit bekannt.

Cyansäure: CNOH, kann nicht aus ihren Salzen durch verdünnte Mineralsäuren abgeschieden werden, da sie im Momente des Freiwerdens unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak zerfällt. Zu ihrer Darstellung erhitzt man die polymere Cyanursäure: $C^3N^3O^3H^3$, in einer kleinen Retorte und condensirt die entweichenden Dämpfe in einer mit Eis gekühlten Vorlage.

Die Cyansäure ist eine farblose, stark sauer reagirende, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei der Aufbewahrung sich unter lebhafter Wärmeentwickelung in eine polymere Verbindung, das porcellanartige Cyamelid: $(CNOH)^n$, verwandelt. Letzteres geht bei der Destillation wieder in Cyansäure über. In wässeriger Lösung zersetzt sich die Cyansäure leicht zu saurem kohlensaurem Ammonium:

$$CNOH + 2H^2O = (NH^4)HCO^3.$$

Die Cyansäure ist eine einbasische Säure, die mit Metallhydroxyden leicht Salze — Cyanate — liefert.

Cyansaures Kalium: CNOK, entsteht beim Schmelzen von Cyankalium an der Luft oder besser beim Eintragen von Bleioxyd oder Mennige in geschmolzenes Cyankalium (vergl. auch Harnstoff). Durch Auskochen der zerkleinerten Schmelze mit Alkohol resultirt das cyansaure Kalium beim Erkalten in Gestalt von farblosen, durchsichtigen, in Wasser leicht, in starkem Alkohol schwer löslichen Blättchen. Mit Wasser gekocht geht es in Ammonium- und Kaliumcarbonat über.

Cyansaures Ammonium: $CNO(NH^4)$, entsteht als weisses, lockeres Pulver durch directe Vereinigung von Cyansäuredampf und Ammoniakdampf. In wässeriger Lösung verwandelt es sich durch Umlagerung in den isomeren Harnstoff: $CO(NH^2)^2$.

Die zusammengesetzten Aether der Cyansäure: $N{\equiv}C{-}O\overset{I}{R}$ ($\overset{I}{R}$ = einwerthiges Alkoholradical), oder die Cyanetholine, entstehen als farblose, ätherisch riechende, nicht destillirbare Flüssigkeiten bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Metallalkylate, z. B.:

$$CNCl + C^2H^5.ONa = NaCl + CN.OC^2H^5.$$

Die zusammengesetzten Aether der Isocyansäure: $O{=}C{=}N\overset{I}{R}$, oder die Carbimidäther, entstehen als farblose, stechend riechende, destillirbare Flüssigkeiten bei der Destillation eines Gemisches von alkylschwefelsaurem und cyansaurem Salze, z. B.:

$$C^2H^5KSO^4 + CNOK = CO{:}N.C^2H^5 + K^2SO^4.$$

Cyanursäure: $C^3N^3O^3H^3 + 2H^2O$ (Tricyansäure), entsteht unter gewissen Umständen durch Polymerisation der Cyansäure. Sie wird am einfachsten erhalten durch so langes Erhitzen von Harnstoff, bis die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Aus der festen Masse extrahirt man zunächst mit kaltem Wasser das Biuret (s. dort), löst alsdann den Rückstand in Kalilauge und scheidet daraus durch Salzsäure die Cyanursäure aus.

Die Cyanursäure ist dreibasisch; sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Der Cyansäure isomer ist die Fulminursäure (s. S. 548).

Eine der Knallsäure (s. S. 548) isomere Dicyansäure: $C^2N^2O^2H^2$, ist bis jetzt nicht bekannt.

Thiocyan- oder Schwefelcyanverbindungen.

Von der Formel der Schwefelcyanwasserstoffsäure: CNSH, sind ebenso wie von der Cyansäure: CNOH (vergl. S. 561), theoretisch zwei Isomere möglich:

I.		II.
C≡N		C=S
|	und	‖
SH		NH

Die Verbindung der Formel I bezeichnet man als Thiocyansäure oder als Rhodanwasserstoff — nach der einwerthigen Gruppe N≡C—S, welche Rhodan genannt wird —, wogegen die Verbindung der Formel II Isothiocyansäure oder Sulfcarbimid genannt wird.

Von diesen beiden Schwefelcyanwasserstoffsäuren ist bis jetzt nur die Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure im freien Zustande bekannt, während die Isothiocyansäure vorläufig nur in Gestalt ihres Kaliumsalzes und ihrer zusammengesetzten Aether, den sogenannten Senfölen, existirt.

Thiocyansäure: CN.SH (Rhodanwasserstoff, Rhodanwasserstoffsäure), lässt sich aus ihren Salzen durch Destillation derselben mit verdünnter Schwefelsäure abscheiden. Zu ihrer Darstellung zerlegt man das durch Wechselwirkung von Bleiacetat (2 Thln.) und Rhodanammonium (1 Thl.) gewonnene thiocyansaure Blei mittelst Schwefelwasserstoff.

Die Thiocyansäure bildet eine farblose, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei — 12,5° C. erstarrt. In Wasser und in Alkohol löst sie sich leicht zu sauer reagirenden Flüssigkeiten auf. Namentlich bei Gegenwart starker Mineralsäuren erleidet die Thiocyansäure leicht eine Zersetzung in Cyanwasserstoff und die in goldglänzenden Nadeln krystallisirende Perthiocyansäure: $C^2N^2S^3H^2$. Im feuchten Zustande zerfällt sie leicht in Ammoniumcarbonat, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff.

Die Thiocyansäure und ihre löslichen Salze färben anorganische Eisenoxydsalzlösungen tief blutroth.

Thiocyansaures Kalium: CN.SK.

Syn.: *Kalium rhodanatum*, *Kalium thiocyanatum*, *Kalium sulfo-cyanatum*, Rhodankalium, Kaliumthiocyanat, Schwefelcyankalium.

Das thioschwefelsaure Kalium wird gebildet beim Zusammenschmelzen von Cyankalium oder von Ferrocyankalium mit Schwefel oder mit

einem Schwefelmetalle oder auch mit unterschwefligsaurem Natrium. Es wird ferner erzeugt beim Kochen einer concentrirten wässerigen Cyankaliumlösung mit Schwefel, sowie einer Ferrocyankaliumlösung mit Schwefelkalium.

Darstellung. Ein Gemisch aus 2 Thln. Cyankalium und 1 Thl. Schwefel werde bei mässiger Wärme in einem bedeckten Tiegel so lange erhitzt, bis die Masse ruhig schmilzt. Hierauf giesse man die Schmelze auf eine kalte Steinplatte aus und krystallisire sie nach dem Erkalten und Zerkleinern aus kochendem Alkohol um. In noch einfacherer Weise wird das Rhodankalium nach dem folgenden, von Liebig angegebenen Verfahren gewonnen:

Ein Gemisch aus 46 Thln. wasserfreien, gelben Blutlaugensalzes (bei 100° getrocknet), 17 Thln. reinen kohlensauren Kaliums und 32 Thln. Schwefel werde in einem bedeckten Tiegel bei gelinder Wärme bis zum ruhigen Flusse erhitzt und bis eine herausgenommene Probe nach dem Lösen in Wasser sich mit Eisenchlorid rein roth und nicht mehr grün färbt. Hierauf giesse man die Schmelze auf eine kalte Steinplatte aus, extrahire aus der zerkleinerten Masse das gebildete Rhodankalium durch Auskochen mit Alkohol, filtrire heiss, sammle die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle, trockne sie rasch zwischen Fliesspapier und bewahre sie schliesslich in einem gut verschlossenen Gefässe auf.

Zur vollständigen Trennung des Rhodankaliums von dem als Rückstand verbleibenden Schwefeleisen und Kaliumsulfat wiederhole man das Auskochen mit Alkohol.

Eigenschaften. Das thiocyansaure Kalium krystallisirt in wasserhellen, langen, gestreiften, an feuchter Luft zerfliessenden Prismen oder Nadeln vom specif. Gewichte 1,88 bis 1,90. Es schmilzt bei 160° C. In Wasser löst es sich unter starker Temperaturerniedrigung in weniger als der gleichen Gewichtsmenge auf zu einer kühlend schmeckenden, giftig wirkenden Flüssigkeit. Auch in Alkohol, besonders in der Wärme, ist das Salz leicht löslich. Bei längerer Aufbewahrung erleidet die wässerige, weniger die alkoholische Lösung des Rhodankaliums eine theilweise Zersetzung.

Starke Salzsäure scheidet aus der kalt gesättigten Lösung des Rhodankaliums gelbe Perthiocyansäure: $C^2N^2S^3H^2$, ab. Dieselbe Verbindung entsteht, unter Entwickelung von Kohlenoxysulfid (vergl. I. anorg. Thl., S. 348), auch beim Erwärmen von Rhodankalium mit mässig verdünnter Schwefelsäure. Wirkt starke Salpetersäure oder Chlor oder Brom auf siedende Rhodankaliumlösung, so scheidet sich Pseudoschwefelcyan oder Perthiocyan: $C^3N^3S^3H$, als gelbes, amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver ab.

Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt das Rhodankalium unter Zurücklassung von Schwefelkalium und Kaliumsulfat.

Ein besonders charakteristisches Verhalten des Rhodankaliums ist, dass es durch anorganische Eisenoxydsalzlösungen unter Bildung von Eisenrhodanid intensiv blutroth gefärbt wird:

$$\underset{\text{Rhodankalium}}{6\,CN.SK} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^2Cl^6} = \underset{\text{Eisenrhodanid}}{Fe^2(CN.S)^6} + \underset{\text{Chlorkalium}}{6\,KCl}$$

Diese Färbung ist von solcher Intensität, dass das Rhodankalium als ein äusserst empfindliches Reagens auf anorganische Eisenoxydsalze dienen kann. Eisenoxydulsalze sind ohne Einwirkung darauf.

Auch zum Nachweis geringer Mengen von Schwefel und von Sulfiden kann das Rhodankalium, vermöge seiner leichten Bildung, dienen. Zu diesem Zwecke schmelze man das Untersuchungsobject mit etwas Cyankalium, lauge die erkaltete Schmelze mit Wasser aus, säure mit verdünnter Salzsäure an und prüfe die Flüssigkeit alsdann mit Eisenchloridlösung. Tritt hierdurch eine rothe Färbung auf, so war Rhodankalium gebildet, mithin Schwefel vorhanden.

Fügt man Rhodankaliumlösung zu einer verdünnten Lösung von basisch essigsaurem Eisenoxyd, so tritt keine blutrothe Färbung ein. Letzteres ist erst der Fall, sobald man der Mischung eine Spur einer Mineralsäure, wie Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure, zufügt. Die hierdurch bewirkte Rothfärbung wird noch sichtbarer, wenn man die Mischung mit etwas Aether, der das gebildete Eisenrhodanid mit rother Farbe aufnimmt, schüttelt. Dieses Verhalten des Rhodankaliums kann bei Abwesenheit von anorganischen Eisenoxydsalzen zum Nachweise kleiner Mengen obiger Mineralsäuren dienen (vergl. S. 281).

Thiocyansaures Natrium: $CN.SNa$ (Rhodannatrium), findet sich in geringer Menge im Speichel, sowie im Blute, im Harne etc. Die Darstellungsweise desselben entspricht der des Kaliumsalzes. Es bildet zerfliessliche, rhombische Tafeln.

Thiocyansaures Ammonium: $CN.S(NH^4)$ (Rhodanammonium), findet sich im Waschwasser der Leuchtgasfabriken. Es wird gebildet beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium oder beim Kochen von Cyanammoniumlösung mit Schwefel. Zur Darstellung dieses Salzes trage man in ein Gemisch aus 100 Thln. starken Salmiakgeistes und 100 Thln. Alkohol 25 bis 30 Thle. Schwefelkohlenstoff ein, lasse die Mischung 24 Stunden stehen, destillire alsdann etwa $^2/_3$ der Flüssigkeit ab und dampfe den Rückstand zur Krystallisation ein:

$$CS^2 + 4NH^3 = CN.S(NH^4) + (NH^4)^2S.$$

Das Rhodanammonium krystallisirt in wasserhellen, zerfliesslichen Prismen, welche denen des Kaliumsalzes sehr ähnlich sind. Wird das Rhodanammonium in ganz trocknem Zustande erhitzt, so schmilzt es bei 159° C. ohne Zersetzung. Bei 170° geht es durch Umlagerung im Wesentlichen in Schwefelharnstoff: $CS\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}$, über. Steigt die Temperatur auf 180 bis 190°, so zersetzt sich der zunächst gebildete Schwefelharnstoff, indem unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff rhodanwasserstoffsaures Guanidin: $C:NH\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}.CN.SH$, gebildet wird. Wird das Rhodanammonium bei vollkommenem Abschluss der Luft über 200° erhitzt, so entsteht unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium ein Gemisch aus Melamin: $C^3N^3(NH^2)^3$, Melam: $C^6H^9N^{11}$, Mellon: $N^3(C^3N^3)^3$, und anderen Verbindungen.

Das Melamin oder Cyanuramid: $C^3N^3(NH^2)^3$, bildet farblose Octaëder. Wird es mit Kalilauge oder mit verdünnten Säuren gekocht, so geht es all-

mälig in **Ammelin**: $C^3N^3\begin{cases}(NH^2)^2\\OH\end{cases}$, **Ammelid**: $C^3N^3\begin{cases}NH^2\\(OH)^2\end{cases}$, und schliesslich in **Cyanursäure**: $C^3N^3(OH)^3$, über:

$C^3N^3\begin{cases}NH^2\\NH^2\\NH^2\end{cases}$	$C^3N^3\begin{cases}NH^2\\NH^2\\OH\end{cases}$	$C^3N^3\begin{cases}NH^2\\OH\\OH\end{cases}$	$C^3N^3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$
Melamin	Ammelin	Ammelid	Cyanursäure

Das **Ammelin** und das **Ammelid** bilden weisse, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Aetzalkalien lösliche Pulver.

Das **Melam**: $C^6H^9N^{11}$ oder $C^3N^3(NH^2)^2—NH—C^3N^3(NH^2)^2$, ist ein weisses, in Wasser kaum lösliches, das **Mellon**: C^9N^{12} oder $N^3(C^3N^3)^3$, ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver.

Die Thiocyanate der alkalischen Erdmetalle und der Metalle der Zink-, Nickel- und Eisengruppe sind in Wasser und meist auch in Alkohol leicht löslich.

Das **thiocyansaure Eisenoxyd**: $(CN.S)^6Fe^2$ (Rhodaneisen, Eisenrhodanid), bildet eine zerfliessliche, fast schwarze Masse, die sich in Wasser, Alkohol und Aether mit blutrother Farbe löst.

Die Thiocyanate des Bleies, Kupfers, Quecksilbers und Silbers sind in Wasser schwer- oder unlöslich.

Thiocyansaures Quecksilberoxyd: $(CN.S)^2Hg$ (Rhodanquecksilber, Mercurirhodanid), wird als ein weisser Niederschlag erhalten beim Vermischen der wässerigen Lösungen äquivalenter Mengen von Rhodankalium (10 Thln.) und salpetersauren Quecksilberoxyds (88 Thln. *Liqu. hydr. nitr. oxydati* von 18,75 Proc. $Hg(NO^3)^2$, s. I. anorg. Thl., S. 794).

Das Rhodanquecksilber verbrennt beim Erhitzen oder Anzünden unter sehr beträchtlichem Aufschwellen, indem unter Entwickelung giftiger Quecksilberdämpfe eine ausserordentlich voluminöse, aus rohem **Mellon** bestehende Masse zurückbleibt — **Pharaoschlange** —.

Aether der Thiocyansäure.

Die Aether der Thiocyansäure: $CN.S\overset{I}{R}$ ($\overset{I}{R}$ = einwerthiges Alkoholradical), werden gebildet bei der Destillation von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen in concentrirter wässeriger Lösung, z. B.:

$CN.SK$	+	$(C^2H^5)KSO^4$	=	$CN.SC^2H^5$	+	K^2SO^4
Thiocyansaures Kalium		Aethylschwefels. Kalium		Thiocyansäure-Aethyläther		Schwefelsaures Kalium

oder bei der Einwirkung von Rhodankalium auf die Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale, z. B.:

$CN.SK$	+	CH^3J	=	$CN.SCH^3$	+	KJ
Thiocyansaures Kalium		Jodmethyl		Thiocyansäure-Methyläther		Jodkalium

Die Aether der Thiocyansäure bilden farblose, lauchartig riechende, meist unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten.

Ueber die Unterschiede von den isomeren Senfölen s. dort.

Der **Thiocyansäure-Methyläther**: $CN.SCH^3$ (Rhodanmethyl), siedet bei 133° C.; der **Thiocyansäure-Aethyläther**: $CN.SC^2H^5$ (Rhodanäthyl),

bei 146° C.; der **Thiocyansäure-Isoamyläther**: $CN.SC^5H^{11}$ (Rhodanisoamyl), bei 197° C.

Der **Thiocyansäure-Allyläther**: $CN.SC^3H^5$ (Rhodanallyl), findet sich in kleinen Mengen in dem bei 0° aus Senfsamen dargestellten Allylsenföle. Es entsteht durch Einwirkung von Allyljodid auf Rhodankalium in der Kälte. Beim Erwärmen bildet sich durch moleculare Umlagerung das dem Rhodanallyl isomere Allylsenföl (s. dort). Es siedet gegen 161° C., jedoch sinkt der Siedepunkt sehr rasch auf 148° C., indem eine Umwandlung des Rhodanallyls: $CN.SC^3H^5$, in das isomere Allylsenföl: $CS:NC^3H^5$, stattfindet.

II. Verbindungen der Isothiocyansäure.

Wie bereits S. 563 erwähnt, ist die der Thiocyansäure: $CN.SH$, isomere Isothiocyansäure: $CS:NH$, bis jetzt nur in Gestalt ihres Kaliumsalzes und ihrer zusammengesetzten Aether bekannt.

Isothiocyansaures Kalium: $CS:NK$, entsteht in Gestalt körniger Krystalle beim Kochen von Perthiocyansäure (s. S. 563) mit alkoholischer Kalilösung. Seine wässerige Lösung röthet Eisenoxydsalze nicht. Beim Schmelzen geht es in Rhodankalium über.

Aether der Isothiocyansäure.
(Senföle.)

Die den Thiocyansäureäthern isomeren Aether der Isothiocyansäure ($\overset{I}{R}$ = einwerthiges Alkoholradical):

$$\begin{array}{c} C{\equiv}N \\ |\ \ \scriptstyle I \\ SR \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} C{=}S \\ \|\ \ \scriptstyle I \\ NR \end{array}$$

Thiocyansäureäther — Isothiocyansäureäther

werden nach einem ihrer wichtigsten Repräsentanten, dem Allylsenföle, gewöhnlich als „**Senföle**" bezeichnet. Sie entstehen besonders nach folgenden Reactionen:

1) Wird eine alkoholische Lösung eines primären Monamins mit Schwefelkohlenstoff gemischt, so erhält man nach dem Abdampfen der Mischung das Aminsalz einer Alkylthiocarbaminsäure, z. B.:

$$CS^2 + 2(NH^2.CH^3) = CS\begin{cases} NH.CH^3 \\ SH(NH^2.CH^3) \end{cases}$$

Schwefelkohlenstoff — Methylamin — Methylthiocarbaminsaures Methylamin

Kocht man die wässerige Lösung dieser Aminsalze mit anorganischen Silber- oder Quecksilbersalzen, so scheidet sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung des Aminsalzes einer anorganischen

Säure Schwefelmetall ab und Senföle destilliren mit den Wasserdämpfen über, z. B.:

a. $CS\langle^{NH.CH^3}_{SH(NH^2.CH^3)} + AgNO^3 = CS\langle^{NH.CH^3}_{SAg} + NH^2.CH^3,HNO^3$

Methylthiocarbamins. Methylamin — Salpeters. Silber — Methylthiocarbamins. Silber — Salpetersaures Methylamin

b. $2\,CS\langle^{NH.CH^3}_{SAg} = 2\,\overset{CH^3}{\underset{NCS}{|}} + Ag^2S + H^2S$

Methylthiocarbaminsaures Silber — Methylsenföl — Schwefelsilber — Schwefelwasserstoff

Auch durch Zusatz von Jodtinctur zu der alkoholischen Lösung der Aminsalze der Alkylthiocarbaminsäure lassen sich letztere in Senföle überführen, z. B.:

$CS\langle^{NH.CH^3}_{SH(NH^2.CH^3)} + 2J$

Methylthiocarbaminsaures Methylamin — Jod

$= NH^2.CH^3,HJ + HJ + S + \overset{CH^3}{\underset{NCS}{|}}$

Jodwasserstoffsaures Methylamin — Jodwasserstoff — Schwefel — Methylsenföl

2. Durch Destillation der dialkylirten Sulfoharnstoffe mit Phosphorsäureanhydrid, z. B.:

$CS\langle^{NH.C^3H^5}_{NH.C^3H^5} = \overset{C^3H^5}{\underset{NCS}{|}} + C^3H^5.NH^2$

Diallylsulfoharnstoff — Allylsenföl — Allylamin

Die Senföle sind farblose, in Wasser nahezu unlösliche, destillirbare Flüssigkeiten von stechendem, zu Thränen reizendem Geruche, welche auf der Haut Blasen ziehen. Ihr Siedepunkt liegt niedriger als derjenige der damit isomeren Thiocyansäureäther.

Mit Ammoniak oder mit Aminbasen vereinigen sich die Senföle mit Leichtigkeit zu substituirten Schwefelharnstoffen, z. B.:

$\overset{C^3H^5}{\underset{NCS}{|}} + NH^3 = CS\langle^{NH.C^3H^5}_{NH^2}$

Allylsenföl — Ammoniak — Allylschwefelharnstoff

Die isomeren Thiocyansäureäther erleiden unter diesen Bedingungen kaum eine Veränderung.

Alkoholische Kalilösung führt die Senföle theilweise in Alkyloxythiocarbaminsäureäther über, z. B.:

$\overset{C^3H^5}{\underset{NCS}{|}} + C^2H^5.OH = CS\langle^{NH.C^3H^5}_{O.C^2H^5}$

Allyllsenföl — Aethylalkohol — Allyloxythiocarbamins. - Aethyläther

Glatter vollzieht sich diese Umwandlung beim Erhitzen der Senföle mit absolutem Alkohol auf 100° C.

Die den Senfölen isomeren Thiocyansäureäther werden durch alkoholische Kalilösung in Rhodankalium und einen Alkohol übergeführt, z. B.:

$$\underset{\text{Rhodanallyl}}{\begin{matrix} C^3H^5 \\ | \\ SCN \end{matrix}} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Rhodankalium}}{CN.SK} + \underset{\text{Allylalkohol}}{C^3H^5.OH}$$

Nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) verwandelt die Senföle in eine Aminbase und geschwefelten Formaldehyd, die Thiocyansäureäther dagegen in ein Mercaptan und in Cyanwasserstoff, z. B.:

$$\underset{\text{Allylsenföl}}{\begin{matrix} C^3H^5 \\ | \\ NCS \end{matrix}} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4H} = \underset{\text{Allylamin}}{C^3H^5.NH^2} + \underset{\text{Thioformaldehyd}}{\begin{matrix} H \\ | \\ CSH \end{matrix}}.$$

$$\underset{\text{Rhodanallyl}}{\begin{matrix} C^3H^5 \\ | \\ SCN \end{matrix}} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} = \underset{\text{Allylmercaptan}}{C^3H^5.SH} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN}$$

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100° C. oder mit Wasser auf 200° C. zerfallen die Senföle leicht in Aminbasen, Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff, wogegen die isomeren Thiocyansäureäther unter den gleichen Bedingungen nur schwierig in Mercaptane, Kohlensäureanhydrid und Ammoniak gespalten werden, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylsenföl}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ NCS \end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Aethylamin}}{C^2H^5.NH^2} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H^2S}$$

$$\underset{\text{Rhodanäthyl}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ SCN \end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Aethylmercaptan}}{C^2H^5.SH} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3}$$

Methylsenföl: $CSN.CH^3$, bildet eine krystallinische, bei 34° C. schmelzende Masse; Aethylsenföl: $CSN.C^2H^5$, siedet bei 133° C.; Butylsenföl: $CSN.C^4H^9$, bei 167° C.; Isobutylsenföl: $CSN.C^4H^9$, bei 162° C.

Ein Butylsenföl mit secundärer Butylgruppe: $CSN.CH\begin{matrix} \diagup C^2H^5 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$, findet sich im ätherischen Oele des Löffelkrautes (*Cochlearia officinalis*) und in dem aus letzterem bereiteten *Spiritus cochleariae* (bereitet durch Destillation von 8 Thln. zerschnittenen, frischen, blühenden Löffelkrauts mit 3 Thln. Alkohol und 4 Thln. Wasser, und Auffangen von 4 Thln. Destillat). Dasselbe siedet bei 159 bis 160° C. und besitzt bei 12° C. ein specif. Gewicht von 0,944.

Isoamylsenföl: $CSN.C^5H^{11}$, siedet bei 183° C.

Allylsenföl: $\begin{array}{c} C^3H^5 \\ | \\ NCS \end{array}$.

(C: 48,49; H: 5,05; N: 14,14; S: 32,32.)

Syn.: *Oleum sinapis aethereum*, Senföl, ätherisches Senföl, Isothiocyanallyl, Isosulfocyanallyl.

Geschichtliches. Das ätherische Senföl war bereits im 18. Jahrhundert bekannt. Der Vorgang, auf welchem die Darstellung desselben aus dem schwarzen Senfsamen beruht, wurde jedoch erst im Jahre 1863 durch die Untersuchungen von Will und Körner vollkommen klargelegt. Die künstliche Darstellung des Allylsenföls aus Jodallyl und Rhodankalium lehrte Zinin 1855.

Vorkommen. Das Allylsenföl bildet den fast ausschliesslichen Bestandtheil des aus dem schwarzen Senfsamen (*Sinapis nigra*) oder aus den Sareptasenfsamen (*Sinapis juncea*) bereiteten ätherischen Oeles. In mehr oder minder reinem Zustande, gemischt namentlich mit wechselnden Mengen von Diallylsulfid: $(C^3H^5)^2S$ (vergl. S. 515), findet es sich in den ätherischen Oelen der Meerrettigwurzel (*Cochlearia armoracia*), der Wurzeln von *Reseda lutea* und *luteola*, dem Kraute von *Alliaria officinalis*, *Capsella bursa pastoris*, *Iberis amara*, *Thlaspi arvense*, *Raphanus raphanistrum*, *Sisymbrium officinale* und anderer Cruciferen.

Das Allylsenföl ist in den Senfsamen und den im Vorstehenden genannten Pflanzen nicht fertig gebildet vorhanden, sondern entsteht erst durch die Einwirkung des fermentartigen, im Senfsamen etc. befindlichen Myrosins auf das in dem Samen des schwarzen und Sareptasenfes (nicht im weissen Senfe) und vermuthlich auch in obigen Pflanzen enthaltene myronsaure Kalium bei Gegenwart von Wasser:

$$\underset{\text{Myronsaures Kalium}}{C^{10}H^{18}KNS^2O^{10}} = \underset{\text{Allylsenföl}}{CSN.C^3H^5} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Saures schwefels. Kalium}}{KHSO^4}$$

Wirkt Myrosin auf myronsaures Kalium bei 0° ein, so wird neben Allylsenföl auch eine sehr kleine Menge des isomeren Rhodanallyls: $CN.SC^3H^5$ (vergl. S. 567), gebildet.

Darstellung. a. aus Senfsamen. 1 Thl. gepulverten, durch kaltes Auspressen zuvor von fettem Oele befreiten, schwarzen oder Sareptasenfsamens werde in einer verzinnten Destillirblase mit 6 Thln. kalten Wassers zu einer gleichmässigen Masse angerührt und alsdann nach mehrstündigem Stehen so lange der Destillation unterworfen, als noch Oel übergeht. Nachdem sich das wässerige Destillat geklärt hat, sammle man das abgeschiedene Oel, entwässere es mit etwas geschmolzenem Chlorcalcium, rectificire es durch directe Destillation (vergl. S. 108) und fange dabei die zwischen 147 und 149° C. übergehenden Antheile als reines Senföl gesondert auf. 1000 Thle. Senf liefern 5 bis 8 Thle. reines Allylsenföl.

Das mit Senföl gesättigte, von dem abgeschiedenen Oele getrennte wässerige Destillat kann entweder als Wasser für die nächste Darstellung verwendet werden, oder man scheidet durch Zusatz von Kochsalz das darin gelöste Oel aus und vereinigt letzteres mit den freiwillig ausgeschiedenen Antheilen.

Die Bedingungen, unter denen eine vollständige Spaltung des in dem Senfsamen enthaltenen myronsauren Kaliums eintritt, sind ähnlich denjenigen, welche die Bildung von Benzaldehyd-Cyanwasserstoff aus bitteren Mandeln (s. S. 535 u. 536) ermöglichen.

Kupferne, im Innern nicht verzinnte Destillirblasen sind zur Destillation von Senföl nicht anwendbar, da das Senföl durch die Berührung mit metallischem Kupfer eine theilweise Zersetzung erleidet:

$CSN.C^3H^5$	+	Cu	=	CuS	+	$C^3H^5.CN$
Allylsenföl		Kupfer		Schwefelkupfer		Cyanallyl

Auch bei der Darstellung in verzinnten Destillirblasen erleidet bisweilen ein kleiner Theil des Allylsenföles eine Zersetzung, indem Schwefel abgeschieden und Cyanallyl, sowie etwas Schwefelkohlenstoff*) gebildet wird. Letztere beiden Körper sind daher nicht nur in dem Rohsenföle vorhanden, sondern scheinen sich sogar auch in dem käuflichen, rectificirten Senföle meist in geringer Menge zu finden, wenigstens enthält letzteres stets etwas Schwefelkohlenstoff (0,3 bis 0,5 Proc.).

b. Künstliches, aus Jodallyl. Um Senföl auf synthetischem Wege darzustellen, erhitze man in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 10 Thle. fein gepulverten, reinen Rhodankaliums mit 10 Thln. Alkohol und 17 Thln. reinen Jodallyls (s. S. 514) so lange im Wasserbade, bis keine Vermehrung des sich ausscheidenden Jodkaliums mehr stattfindet:

C^3H^5J	+	$CN.SK$	=	$CSN.C^3H^5$	+	KJ
Jodallyl		Rhodankalium		Allylsenföl		Jodkalium
(168)		(97)		(99)		

Ist die Einwirkung beendet, so verdünne man den Kolbeninhalt mit Wasser, sammle das abgeschiedene Senföl, entwässere es mit geschmolzenem Chlorcalcium, unterwerfe es schliesslich der Rectification und fange dabei nur die zwischen 147 und 149° C. constant siedenden Antheile auf.

Findet die Einwirkung von Jodallyl auf Rhodankalium nur in der Kälte statt, so entsteht das dem Allylsenföl isomere Rhodanallyl: $CN.SC^3H^5$ (s. S. 567), welches beim Erwärmen, abweichend von den übrigen Rhodanäthern, allmälig in Allylsenföl übergeht.

Zur künstlichen Darstellung des Allylsenföles dienen auch die Salze der Allylschwefelsäure, welche bei der trocknen Destillation mit einer äquivalenten Menge Rhodankalium ebenfalls Senföl liefern, z. B.:

$C^3H^5KSO^4$	+	$CN.SK$	=	$C^3H^5.NCS$	+	K^2SO^4
Allylschwefelsaures Kalium		Rhodankalium		Allylsenföl		Schwefelsaures Kalium

Die Allylschwefelsäure wird gebildet beim vorsichtigen, von sorgfältiger Abkühlung begleiteten Mischen gleicher Volume Allylalkohol und concentrirter Schwefelsäure.

*) Worauf die Bildung kleiner Mengen Schwefelkohlenstoffs aus Allylsenföl unter obigen Bedingungen beruht, ist vorläufig noch nicht ermittelt. Vermuthlich ist sie die Folge einer tiefer greifenden Zersetzung des Allylsenföls.

Eigenschaften. Das Allylsenföl ist ein optisch inactives, farbloses, wasserhelles, bei der Aufbewahrung sich gelb färbendes Oel von sehr scharfem, zu Thränen reizendem Geruche und brennendem Geschmacke. Auf der Haut zieht es Blasen. Es siedet bei 148° C. und besitzt bei 15° C. ein specif. Gewicht von 1,020. Bei starker Abkühlung erstarrt dasselbe nicht.

In Wasser löst sich das Allylsenföl nur sehr wenig (etwa 1 : 1000), dagegen ist es in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Am Licht und unter Luftzutritt erleidet das Senföl allmälig eine Zersetzung, indem es sich rothbraun färbt und gelbe Flocken abscheidet.

Schüttelt man das Allylsenföl unter Abkühlung mit dem dreifachen Volume concentrirter reiner Schwefelsäure, so löst es sich, unter Entwickelung von Kohlenoxysulfid, ohne Färbung als schwefelsaures Allylamin auf:

$$CSN.C^3H^5 + H^2O = C^3H^5.NH^2 + COS.$$

Salpetersäure wirkt heftig auf Allylsenföl ein unter Bildung von Oxalsäure, Ameisensäure und harzartigen Producten (Nitrosinapylharz, Nitrosinapylsäure).

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100° C. oder mit Wasser auf 200° C. wird das Allylsenföl unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff in Allylamin: $C^3H^5.NH^2$, verwandelt (vergl. S. 569).

Alkoholische Kalilauge wirkt heftig auf Allylsenföl ein; neben kohlensaurem Kalium und anderen Producten wird hierbei Allyloxythiocarbaminsäure-Aethyläther: $CS\langle^{NH.C^3H^5}_{O.C^2H^5}$ (s. S. 568), als eine lauchartig riechende, bei 210 bis 215° C. siedende, ölige Flüssigkeit gebildet. Letztere Verbindung entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Allylsenföl mit Alkohol auf 100° C.

Erwärmt man das Allylsenföl einige Zeit gelinde mit starker Ammoniakflüssigkeit, so verschwindet der Senfölgeruch und es wird Allylschwefelharnstoff: $CS\langle^{NH.C^3H^5}_{NH^2}$ (Thiosinamin), gebildet. Letzterer scheidet sich beim Verdunsten der Flüssigkeit in farblosen, schwach lauchartig riechenden, bitter schmeckenden, bei 74° C. schmelzenden, rhombischen Prismen ab, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Mit Wasser und Bleihydroxyd erwärmt geht das Allylsenföl in Diallylharnstoff: $CO(NH.C^3H^5)^2$ (Sinapolin), über, welcher in grossen, bei 100° C. schmelzenden Blättern krystallisirt. Die alkoholische Lösung des Allylsenföls wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul und durch Quecksilberchlorid weiss, sowie durch Silberlösung schwarzbraun gefällt. Eisenchlorid verursacht weder Fällung noch Färbung.

Schwere Metalle, wie Kupfer, Silber, Quecksilber, zersetzen das Allylsenföl, indem sie ihm den Schwefel entziehen und so Cyanallyl bilden. Der Schwefel des Allylsenföles tritt überhaupt ziemlich leicht aus dem Senföle aus, so z. B. schon wenn es längere Zeit mit Wasser aufbewahrt oder öfter damit destillirt wird.

Prüfung. Das Allylsenföl sei farblos oder doch nur blassgelb gefärbt, und sei in Alkohol, Aether und in Schwefelkohlenstoff klar löslich. Es verflüchtige sich vollständig, wenn es auf einem Uhrglase im Wasserbade erhitzt wird. Es siede constant zwischen 147 bis 149° C. (vergl. S. 108); Beimengungen von Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Alkohol und Cyanallyl würden zum Theil bereits bei der Destillation im Wasserbade übergehen (Cyanallyl siedet bei 117 bis 118° C.), wogegen mercaptanartige Beimengungen erst über 150°, meist unter theilweiser Zersetzung überdestilliren. Das specif. Gewicht des Allylsenföls betrage bei 15° C. 1,020; Chloroform oder Schwefelkohlenstoff erhöhen, Alkohol, Cyanallyl (specif. Gewicht 0,835 bei 15° C.), sowie viele ätherische und fette Oele erniedrigen dasselbe. Lässt man einige Tropfen des zu prüfenden Senföles in destillirtes Wasser fallen, so sinken dieselben im reinen Zustande sofort zu Boden, ohne sich dabei zu trüben: Alkohol —. Schüttelt man eine Probe des zu prüfenden Senföles unter Abkühlen mit dem dreifachen Volumen concentrirter reiner Schwefelsäure, so löse es sich ohne Braunfärbung vollkommen klar auf (vergl. oben); ätherische und fette Oele, welche dem Senföle zugesetzt wären, würden sich hierbei durch eine Färbung der Mischung anzeigen, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sich dagegen als Oeltropfen abscheiden. Die Lösung von reinem Senföl in concentrirter Schwefelsäure verdickt sich nach mehrstündigem Stehen oder erstarrt zum Theil krystallinisch, ohne sich jedoch dabei zu färben.

Die alkoholische Lösung des Senföles (1 : 10) werde auf Zusatz einer kleinen Menge Eisenchloridlösung nicht gefärbt: Phenolartige Körper, Gaultheriaöl —.

Erhitzt man 1 Thl. des zu prüfenden Senföles mit 3 Thln. Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3-gehalt und 3 Thln. Wasser in einem starkwandigen, mit Kork verschlossenen und mit Bindfaden zugebundenen Arzneiglase $1/2$ Stunde lang im kochenden Wasserbade, so resultire eine in der Wärme klare oder doch nur durch sehr geringe Mengen einer flockigen Masse schwach getrübte Flüssigkeit, auf welcher keinerlei Oeltropfen schwimmen. Die Flüssigkeit selbst zeige keinen Geruch nach Schwefelammonium, ebensowenig nach Mercaptan, namentlich nachdem sie mit Salzsäure angesäuert ist: fremde Oele, Schwefelkohlenstoff, mercaptanartige Verbindungen etc. —.

Um Schwefelkohlenstoff im Senföle nachzuweisen, erhitze man 5 bis 10 g davon einige Zeit im Wasserbade in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte, spüle alsdann das Kühlrohr mit wenig absolutem Alkohol nach, mische damit das Destillat, füge letzterem hierauf etwas alkoholische Kalilösung zu und erwärme gelinde. Das Kühlrohr tauche während der Destillation in wenig Wasser oder Alkohol ein. Nach dem Erkalten der Mischung säure man dieselbe mit Essigsäure an und füge etwas Kupfersulfatlösung zu. Bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff tritt alsdann entweder sofort oder nach mehrstündigem Stehen eine Abscheidung von gelbem xanthogensaurem Kupferoxydul ein (vergl. S. 460). Die im normalen Senföle vorhandenen kleinen Schwefelkohlenstoffmengen (0,3 bis 0,5 Proc.) sind unter obigen Bedingungen nicht nachweisbar. Dieselben werden erst dann durch die Xanthogensäurereaction angezeigt, wenn man zur Prüfung 50 g und mehr Senföl anwendet, durch letzteres, während des Erhitzens im Wasserbade, einen langsamen Luftstrom durchleitet

und die Mündung des Kühlrohres direct in alkoholische Kalilösung eintauchen lässt.

Um den Schwefelkohlenstoff im Senföle quantitativ zu bestimmen, kann man bei Gegenwart von etwas beträchtlicheren Mengen dieses Verfälschungsmittels einfach das Destillat wägen, welches eine grössere, genau gewogene Menge Senföl beim Erhitzen im Wasserbade liefert. Kleinere Mengen von Schwefelkohlenstoff können in dem Senföle leicht in folgender Weise bestimmt werden: In einer mit Kühlvorrichtung versehenen tubulirten Retorte erhitze man 10 bis 50 g des zu prüfenden Senföles im Wasserbade und leite während des Erhitzens einen langsamen Luftstrom durch das Oel. Die Mündung des Kühlrohres tauche direct in eine alkoholische Lösung von Kalihydrat. Um das durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff gebildete xanthogensaure Kalium (vergl. oben) quantitativ zu bestimmen, neutralisire man die alkalische Flüssigkeit genau mit verdünnter Essigsäure und lasse alsdann unter Umschwenken aus einer Bürette so lange $^1/_{20}$ Normal-Kupfersulfatlösung (12,46 g $CuSO^4 + 5 H^2O$ auf 1000 ccm) zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung (auf einer Porcellanplatte) durch die entstehende rothbraune Färbung einen geringen Ueberschuss von Kupfersulfat erkennen lässt. Aus der verbrauchten Menge der Normallösung, von welcher 1 ccm 0,0076 g CS^2 entspricht, lässt sich dann die Gesammtmenge des letzteren berechnen (2 Mol. $CuSO^4 + 5 H^2O = 498,4$ Gew.-Thle. entsprechen 4 Mol. xanthogensaurem Kalium oder 4 Mol. $CS^2 =$ 304 Gew.Thln.).

Sehr kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff können nach A. W. Hofmann noch durch Ueberführung desselben in die Verbindung mit Triäthylphosphin: $P(C^2H^5)^3 + CS^2$, quantitativ bestimmt werden. Zu diesem Zwecke erhitzt man 50 bis 100 g des zu prüfenden Senföles in einer tubulirten Retorte im Wasserbade. Die Retorte steht mit Kühler und Vorlage in Verbindung und an diese reihen sich drei weite Reagensgläser, welche zunächst Natronlauge und auf dieser schwimmend eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin: $P(C^2H^5)^3$, enthalten. Durch das erwärmte Senföl leite man alsdann einen langsamen Strom trockner Kohlensäure, welche den ganzen Apparat durchströmt. Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so scheiden sich alsbald in der Triäthylphosphinlösung morgenrothe Krystalle der Verbindung $P(C^2H^5)^3 + CS^2$ aus. Der Versuch selbst ist alsdann mehrere Stunden lang fortzusetzen. Tritt Röthung in dem dritten Reagensglase ein, so ist dies ein Zeichen, dass die Triäthylphosphinlösung in den vorhergehenden verbraucht und daher zu erneuern ist. Die Gesammtmenge der ausgeschiedenen Krystalle ist schliesslich auf einem gewogenen Filter zu sammeln, im Vacuum zu trocknen und zu wägen. 100 Gew.-Thle. dieser Verbindung entsprechen 39,1 Gew.-Thln. Schwefelkohlenstoff.

Das Allylsenföl findet besonders in Gestalt von Senfspiritus (1 Thl. Senföl, 50 Thle. Alkohol von 90 Proc.) als äusserliches Arzneimittel Verwendung. Das aus Senfsamen dargestellte Senföl und die künstlich aus Jodallyl oder aus allylschwefelsauren Salzen bereiteten Senföle sind bei genügender Reinheit vollkommen identisch und daher auch von gleicher Wirksamkeit.

Das Allylsenföl werde in wohl verschlossenen Gefässen geschützt vor Licht aufbewahrt.

o. Amidderivate der Kohlensäure und der Thiokohlensäure.

Je nachdem in der zweibasischen Kohlensäure: $CO(OH)^2$, ein oder zwei Hydroxyle durch die Amidgruppe: NH^2, ersetzt werden, resultiren Verbindungen, die man als **Carbaminsäure** und als **Harnstoff** bezeichnet:

$$CO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \qquad CO\begin{cases}NH^2\\OH\end{cases} \qquad CO\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}$$

Kohlensäure — Carbaminsäure — Harnstoff

Carbaminsäure: $CO\begin{cases}NH^2\\OH\end{cases}$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Ammoniumsalz, welches durch directe Vereinigung von Kohlensäureanhydrid und Ammoniak gebildet wird:

$$2\,NH^3 + CO^2 = CO\begin{cases}NH^2\\O(NH^4)\end{cases},$$

findet sich im käuflichen kohlensauren Ammonium und kann leicht daraus isolirt werden (s. I. anorgan. Thl., S. 476). Am zweckmässigsten wird das carbaminsaure Ammonium gewonnen durch Zusammeneinleiten von Kohlensäureanhydrid und Ammoniak in absoluten Alkohol. Es bildet eine weisse, krystallinische Masse, die beim Erwärmen (50 bis 60°) in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak zerfällt, welche beim Abkühlen sich jedoch wieder vereinigen. Mit Wasser bildet es Ammoniumcarbonat.

Die **Aether der Carbaminsäure**: $CO\begin{cases}NH^2\\O\overset{I}{R}\end{cases}$ ($\overset{I}{R}$ = einwerthiges Alkoholradical), welche als **Urethane** bezeichnet werden, entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureäther (s. S. 458) und auf Chlorkohlensäureäther (s. S. 459), z. B.:

$$CO\begin{cases}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{cases} + NH^3 = CO\begin{cases}NH^2\\OC^2H^5\end{cases} + C^2H^5.OH$$

Kohlensäure-Aethyläther — Aethylurethan

$$CO\begin{cases}Cl\\OCH^3\end{cases} + NH^3 = CO\begin{cases}NH^2\\OCH^3\end{cases} + HCl$$

Chlorkohlensäure-Methyläther — Methylurethan

Die Urethane sind krystallinische, flüchtige Körper, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. Starke Basen zersetzen sie in kohlensaure Salze, Ammoniak und Alkohole. Beim Erhitzen mit Ammoniak liefern sie Harnstoff.

Das **Methylurethan**: $CO\begin{cases}NH^2\\OCH^3\end{cases}$, und das **Aethylurethan**: $CO\begin{cases}NH^2\\OC^2H^5\end{cases}$, krystallisiren in Tafeln; ersteres schmilzt bei 55° C., letzteres bei 51 bis 52° C.

Harnstoff: $CO\langle{NH^2 \atop NH^2}$.

(C: 20,0; O: 26,66; N: 46,67; H: 6,67.)

Syn.: *Urea*, *ureum*, Carbamid, Carbonylamid, Carbonyldiamid.

Geschichtliches. Der Harnstoff wurde 1773 von Rouelle als ein eigenthümlicher Bestandtheil des Harns erkannt und als *Extractum saponaceum urinae* beschrieben. Im reinen Zustande stellten ihn jedoch erst Fourcroy und Vauquelin (1799) dar. Seine Zusammensetzung lehrten Liebig und Wöhler kennen. Im Jahre 1828 wurde der Harnstoff von Wöhler aus cyansaurem Ammonium künstlich dargestellt und hierdurch in schlagender Weise bewiesen, dass organische Verbindungen auch ausserhalb des lebenden Organismus erzeugt werden können.

Vorkommen. Der Harnstoff ist ein Bestandtheil des Harnes aller Säugethiere, besonders der Fleischfresser, ferner der Vögel, der Reptilien und der Excrete niederer Thiere. In geringerer Menge als im Harn findet sich der Harnstoff noch in vielen thierischen Flüssigkeiten und Geweben, wie z. B.: in der Glasflüssigkeit des Auges, in den Muskeln, im Blute, in der Milch, in der Galle, im Speichel, im Schweisse etc.

Der Harnstoff entsteht bei einer grossen Anzahl von Reactionen, so z. B.: durch moleculare Umlagerung des cyansauren Ammoniums beim Eindampfen dessen wässeriger Lösung; bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, auf Kohlensäureäther und auf Urethane; durch Erhitzen von kohlensaurem und von carbaminsaurem Ammonium auf 130 bis 140°; durch Einleiten von Kohlenoxysulfid: COS, in starkes wässeriges Ammoniak; bei der Oxydation der Harnsäure, des Guanins und Xanthins; bei der Einwirkung von Aetzalkalien auf Kreatin und Allantoin; etc.

Darstellung. 1) Aus Harn. Zur Syrupconsistenz eingedampfter, von ausgeschiedenem Chlornatrium durch Coliren befreiter Harn werde unter sorgfältiger Abkühlung mit dem 2- bis 3 fachen Volum starker, von salpetriger Säure freier Salpetersäure gemischt und hierauf 6 Stunden bei Seite gestellt. Von dem ausgeschiedenen salpetersauren Harnstoffe entferne man alsdann möglichst die braune Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen, löse ihn hierauf in wenig kochendem Wasser und scheide ihn nach dem Erkalten von Neuem durch starke Salpetersäure ab. Die nach sechsstündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle sauge und presse man abermals ab, löse sie alsdann in heissem Wasser, entfärbe die Lösung durch reine Thierkohle und verdunste sie hierauf mit überschüssigem, fein vertheiltem kohlensaurem Baryum zur Trockne. Aus dem so erzielten Rückstande ist sodann der Harnstoff:

$$\underset{\text{Salpeters. Harnstoff}}{2[CO(NH^2)^2, HNO^3]} + BaCO^3 = Ba(NO^3)^2 + \underset{\text{Harnstoff}}{2\,CO(NH^2)^2} + CO^2 + H^2O$$

durch siedenden starken Alkohol zu extrahiren, die erzielte Lösung nochmals durch reine Thierkohle zu entfärben und schliesslich zur Krystallisation einzudampfen.

2) Künstliche Darstellung. 8 Thle. entwässerten gelben Blutlaugensalzes werden mit 3 Thln. reinen kohlensauren Kaliums gemischt, in einem eisernen Grapen zusammengeschmolzen und in die geschmolzene Masse 15 Thle. Mennige in sehr kleinen Mengen allmälig eingetragen. Die gleichmässige Schmelze werde alsdann ausgegossen, nach dem Erkalten zerkleinert, das gebildete cyansaure Kalium mit Wasser extrahirt und die so erzielte Lösung mit einer concentrirten Lösung von 8 Thln. schwefelsauren Ammoniums gemischt. Nachdem man durch Eindampfen auf ein kleines Volum und Erkaltenlassen die grösste Menge des gebildeten schwefelsauren Kaliums:

$$2\,CNOK + (NH^4)^2SO^4 = 2\,CNO(NH^4) + K^2SO^4$$

Cyansaures Kalium — Cyansaures Ammonium

$$CNO.NH^4 = CO\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}$$

Cyansaures Ammonium — Harnstoff

entfernt worden ist, verdunste man die Lösung zur Trockne, ziehe den Rückstand mit starkem, siedendem Alkohol aus und verdampfe die alkoholische Lösung zur Krystallisation. 8 Thle. Blutlaugensalz liefern etwa $4^1/_2$ Thle. Harnstoff.

Bisweilen enthält der wässerige Auszug der Schmelze noch eine kleine Menge Ferricyankalium. Letzteres entferne man vor dem Zusatz des Ammoniumsulfats durch etwas Eisenvitriollösung, da es anderenfalls als Ferricyanammonium leicht den Harnstoff verunreinigt.

Eigenschaften. Der Harnstoff krystallisirt in langen, farb- und geruchlosen, neutral reagirenden Prismen von kühlendem, salpeterartigem Geschmacke. Das specif. Gewicht der Krystalle beträgt 1,35. An trockner Luft verändern sie sich nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich der Harnstoff in der gleichen Gewichtsmenge Wasser unter starker Wärmebindung auf; an Alkohol von 15° C. erfordert er 5 Thle., an siedendem Alkohol 1 Thl. zur Lösung. In Aether ist er fast unlöslich.

Erhitzt, schmilzt der Harnstoff bei 120° C.; bei höherer Temperatur (150 bis 160°) zersetzt er sich unter Ammoniakentwickelung; die anfänglich geschmolzene Masse verwandelt sich allmälig in einen festen Rückstand, welcher aus einem Gemische von Cyanursäure, Biuret und Ammelid besteht. Wird die wässerige Harnstofflösung gekocht, so geht der Harnstoff unter Aufnahme von Wasser langsam in Ammoniumcarbonat über:

$$CO(NH^2)^2 + 2\,H^2O = (NH^4)^2CO^3.$$

Schneller erfolgt diese Umsetzung beim Erhitzen der wässerigen Harnstofflösung über 100° C., oder auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung fermentartig wirkender Stoffe — bei der Fäulniss des Harns —. Auch beim Kochen mit ätzenden Alkalien und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird der Harnstoff in kohlensaures Ammonium, bezüglich dessen Zersetzungsproducte verwandelt:

$$CO(NH^2)^2 + 2KOH = 2NH^3 + K^2CO^3$$

$$CO(NH^2)^2 + 2H^2SO^4 + H^2O = 2(NH^4)HSO^4 + CO^2.$$

Salpetrige Säure zersetzt den Harnstoff in Kohlensäureanhydrid, Stickstoff und Wasser:

$$CO(NH^2)^2 + N^2O^3 = CO^2 + 4N + 2H^2O.$$

Die gleiche Zersetzung bewirken unterbromigsaures und unterchlorigsaures Natrium. Chlorgas führt den Harnstoff in Cyanursäure: $C^3N^3O^3H^3$, über, wenn es über denselben im geschmolzenen Zustande geleitet wird:

$$6[CO(NH^2)^2] + 6Cl = 2C^3N^3O^3H^3 + 4NH^4Cl + 2HCl + 2N.$$

Der Harnstoff besitzt die Fähigkeit, sich mit Säuren, Basen, sowie auch mit Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen zu vereinigen.

Obgleich sich der Harnstoff als Diamin von zwei Molecülen Ammoniak ableitet — er ist als ein Diamin des Carbonyls: CO, aufzufassen: $N^2\left\{\begin{matrix}H^4\\CO\end{matrix}\right.$; daher die Bezeichnung Carbonylamid oder Carbamid —, so vereinigt er sich doch nur mit je einem Molecül einer einbasischen Säure, und zwar durch directe Addition, zu Salzen. Es findet die Einsäurigkeit des Harnstoffs darin eine Erklärung, dass die elektronegative Carbonylgruppe: CO, den elektropositiven, basischen Charakter der einen Amidgruppe: NH^2, aufhebt, so dass nur die andere Amidgruppe nur noch in genügendem Grade ihre basische Natur bewahrt.

Die Salze des Harnstoffs zeigen alle saure Reaction. Sie besitzen ferner grosse Neigung, namentlich in wässeriger Lösung, zu zerfallen in Ammoniaksalz, Kohlensäureanhydrid und freien Harnstoff.

Der salzsaure Harnstoff: $CO(NH^2)^2.HCl$, ist zerfliesslich. Der salpetersaure Harnstoff: $CO(NH^2)^2.HNO^3$, ist von den Harnstoffsalzen das beständigste und charakteristischste. Er wird aus nicht zu verdünnter Harnstofflösung durch starke Salpetersäure in glänzenden, farblosen Blättchen oder in rhombischen oder sechsseitigen Tafeln gefällt. In kalter Salpetersäure ist er schwer löslich. Beim Umkrystallisiren aus Wasser oder aus Salpetersäure wird er nicht verändert. Oxalsaurer Harnstoff: $CO(NH^2)^2.C^2H^2O^4 + 2H^2O$, wird aus nicht zu verdünnter Harnstofflösung durch Oxalsäure in langen, dünnen Blättchen gefällt, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Von Metalloxydverbindungen des Harnstoffs sind nur solche mit Quecksilberoxyd: $CO(NH^2)^2 + HgO$ und $CO(NH^2)^2 + 1\frac{1}{2}HgO$, und mit Silberoxyd: $CO(NH^2)^2 + 1\frac{1}{2}Ag^2O$, bekannt.

Die Verbindungen des Harnstoffs mit Salzen werden beim Verdunsten der gemischten Lösungen der Componenten erhalten.

Harnstoff-Chlornatrium: $[CO(NH^2)^2 + NaCl + H^2O]$, krystallisirt aus eingedampftem menschlichen Harne in glänzenden Prismen aus. Harnstoff-Silbernitrat: $[CO(NH^2)^2 + AgNO^3]$, bildet rhombische Prismen.

Versetzt man eine mässig verdünnte Harnstofflösung mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, dessen Zusammensetzung je nach der Concentration wechselt, z. B.:

$[2\,CO(NH^2)^2 + Hg(NO^3)^2 + HgO]$; $[2\,CO(NH^2)^2 + Hg(NO^3)^2 + 2\,HgO]$; $[2\,CO(NH^2)^2 + Hg(NO^3)^2 + 3\,HgO]$. Auf dieser Fällbarkeit durch salpetersaures Quecksilberoxyd beruht die maassanalytische Bestimmung des Harnstoffs (s. dort).

Die vier Wasserstoffatome des Harnstoffs können entweder ganz oder nur theilweise durch Alkoholradicale ersetzt werden. Diese Verbindungen, welche man als substituirte Harnstoffe bezeichnet, sind bis jetzt noch nicht direct aus dem Harnstoff selbst dargestellt worden. Sie entstehen dagegen leicht durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf die schwefelsauren Salze primärer oder secundärer Monamine, oder durch Umsetzung der Cyansäureäther mit Ammoniak und Aminbasen, z. B.:

$$2\,CNOK + (NH^2.CH^3)^2H^2SO^4 = 2\,CO\langle{}^{NH.CH^3}_{NH^2} + K^2SO^4$$

Methylharnstoff

$$CNO.C^2H^5 + NH^2.C^2H^5 = CO\langle{}^{NH.C^2H^5}_{NH.C^2H^5}$$

Diäthylharnstoff

$$CNO.C^2H^5 + NH(C^2H^5)^2 = CO\langle{}^{N(C^2H^5)^2}_{NH.C^2H^5}$$

Triäthylharnstoff

Die vierfach substituirten Harnstoffe entstehen bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf secundäre Aminbasen, z. B.:

$$COCl^2 + 2\,NH(C^2H^5)^2 = CO\langle{}^{N(C^2H^5)^2}_{N(C^2H^5)^2} + 2\,HCl$$

Tetraäthylharnstoff

Diese substituirten Harnstoffe sind in ihren Eigenschaften und Reactionen dem Harnstoff sehr ähnlich.

Die Wasserstoffatome des Harnstoffes können auch durch ein- und zweiwerthige Säureradicale ersetzt werden. Diese Verbindungen, welche Ureïde genannt werden, entstehen bei der Einwirkung der Chloride der Säureradicale oder der Säureanhydride auf Harnstoff, z. B.:

$$CO(NH^2)^2 + CH^3\text{—}COCl = CO\langle{}^{NH.CO\text{—}CH^3}_{NH^2} + HCl$$

Acetylharnstoff

Zu den Ureïden complicirterer Zusammensetzung zählt auch die Harnsäure und deren Abkömmlinge.

Erkennung. Zur Erkennung des Harnstoffs benutzt man sein Verhalten gegen Salpetersäure und Oxalsäure, welche aus seiner concentrirten wässerigen Lösung salpetersauren, bezüglich oxalsauren Harnstoff in charakteristischen Formen (s. Fig. 39 u. 40 a. f. S.) abscheiden. Auch die Krystallform (Fig. 41 a. f. S.), sowie die Fällbarkeit des Harnstoffs durch salpetersaure Quecksilberoxydlösung dienen zur Erkennung desselben.

Erhitzt man in einem Capillarröhrchen eine Spur trocknen, krystallisirten Harnstoffs vorsichtig, bis sich die geschmolzene Masse stark trübt und löst letztere nach dem Erkalten in etwas Wasser und einigen Tropfen Natronlauge, so entsteht auf Zusatz eines Tropfens verdünnter

Kupfersulfatlösung eine schön violette Färbung, die durch etwas mehr Kupfersulfat in Blau übergeht — **Biuretreaction** —.

Fig. 39.



Fig. 40.

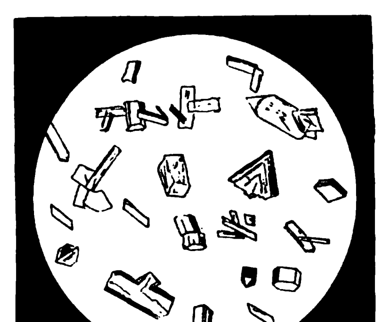
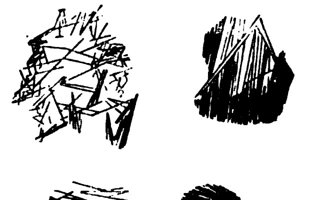
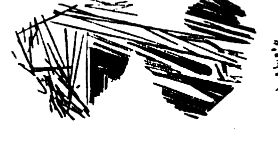
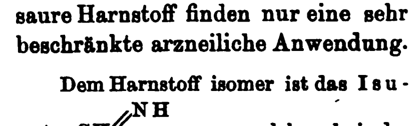


Fig. 41.





Der Harnstoff und der salpetersaure Harnstoff finden nur eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.



Dem Harnstoff isomer ist das **Isuret**: $CH\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown NH.OH\end{smallmatrix}$, welches bei der Einwirkung von Blausäure auf eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin gebildet wird. Es bildet grosse, rhombische Krystalle.

In naher Beziehung zum Harnstoff stehen **Biuret**, **Allophansäure** und **Guanidin**:

Carbaminsäure	Harnstoff	Allophansäure	Biuret	Guanidin
NH^2	NH^2	NH^2	NH^2	NH^2
|	|	|	|	|
CO	CO	CO	CO	C=NH
|	|	|	|	|
OH	NH^2	NH	NH	NH^2
		|	|	
		CO	CO	
		|	|	
		OH	NH^2	

Das **Biuret**: $C^2O^2N^3H^5$ (Allophansäureamid), entsteht durch Erhitzen von Harnstoff auf 150 bis 160° C.:

$$2\,CO(NH^2)^2 = NH^3 + NH^2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH^2.$$

Das Biuret wird dem erstarrten Rückstande (vergl. S. 577) durch kaltes Wasser entzogen, die geringe Menge mitgelöster Cyanursäure durch Bleiacetat gefällt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit. Beim Verdunsten der geklärten Lösung scheidet sich das Biuret in leicht löslichen, farblosen Nadeln, die ein Molecül Wasser enthalten, aus. Ueber die charakteristische Kupferreaction des Biurets s. Erkennung des Harnstoffs.

Allophansäure: $C^2O^3N^2H^4$, ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in Gestalt ihrer Aether und ihres Baryumsalzes. Der **Allophansäureäthyläther**, welcher glänzende, säulenförmige, bei 190 bis 191° C. schmelzende Krystalle bildet, entsteht beim Einleiten von Cyansäuredampf in absoluten Aethylalkohol oder durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Harnstoff.

Guanidin: CN^3H^5 oder $C\begin{cases}NH^2\\=NH\\NH^2\end{cases}$, entsteht durch Oxydation von Guanin; durch Erhitzen von Jodcyan: CNJ, und Ammoniak; durch Erhitzen von Chlorpikrin: $CCl^3(NO^2)$, mit Ammoniak; durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Cyanamid: $CN.NH^2$, auf Chlorammonium; bei der Oxydation des Eiweisses durch übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung etc. Rhodanwasserstoffsaures Guanidin entsteht in reichlicher Menge beim Erhitzen von Rhodanammonium auf 180 bis 190° C. (s. S. 565).

Das Guanidin bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, zerfliessliche farblose Krystalle. Es ist eine starke, einsäurige Base. Aehnlich wie in dem Harnstoffe können auch in dem Guanidin Wasserstoffatome durch Alkoholradicale und auch durch Säurereste ersetzt werden.

Methylguanidin: $C^2H^7N^3$ oder $NH{=}C{<}^{NH.CH^3}_{NH^2}$, entsteht beim Kochen von Kreatin mit Wasser und Quecksilberoxyd, sowie bei der Einwirkung von Cyanamid auf salzsaures Methylamin. Farblose, zerfliessliche Masse.

Guanidinessigsäure: $C^3H^7N^3O^2$ oder $NH{=}C{<}^{NH.CH^2-CO.OH}_{NH^2}$ (Glycocyamin), entsteht durch directe Vereinigung von Cyanamid und Glycoll. Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, die mit Säuren und mit Basen Salze liefern.

Kreatin: $C^4H^9N^3O^2$ oder $NH{=}C{<}^{N(CH^3).CH^2-CO.OH}_{NH^2}$.

(Methylguanidinessigsäure, Methylglycocyamin.)

Das Kreatin ist ein Bestandtheil der gestreiften und glatten Muskelfasern (etwa 0,2 Proc.), daher auch im Fleischextracte enthalten. Es findet sich ferner im Gehirne, im Blute und in anderen Theilen des thierischen Organismus. Im frischen Harne kommt es nicht vor.

Darstellung. Frisches, fein gehacktes Rind- oder Pferdefleisch wird mit der gleichen Gewichtsmenge kalten Wassers innig gemengt und die Masse darauf 10 bis 15 Minuten unter stetem Umrühren im Wasserbade auf 50 bis 55° C. erwärmt. Man colirt alsdann, presst den Rückstand aus, kocht die Flüssigkeit zur Coagulation des Eiweisses auf, versetzt das Filtrat zur Entfernung der Phosphorsäure etc. mit Bleiessig in geringem Ueberschusse, sammelt den entstandenen Niederschlag, wäscht ihn aus und entfernt aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff. Die abermals filtrirte Flüssigkeit werde sodann im Wasserbade zum Syrup eingedampft und zur Krystallisation längere Zeit bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind schliesslich zu sammeln und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen.

In ähnlicher Weise kann das Kreatin auch aus dem käuflichen Fleischextracte, dessen körnige Beschaffenheit es veranlasst, dargestellt werden.

Synthetisch wird es erhalten durch Einwirkung von Sarkosin (s. S. 301) auf Cyanamid.

Eigenschaften. Das Kreatin bildet farblose, glänzende, monokline Prismen von bitterem, kratzendem Geschmacke. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser. Es löst sich in 75 Thln. kalten Wassers, leichter in heissem. In Alkohol ist es kaum löslich (1 : 9400), in Aether unlöslich. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze. Mit verdünnten Säuren erwärmt, zerfällt es in Kreatinin und Wasser. Mit Barytwasser gekocht, spaltet es sich in Harnstoff, Sarkosin (s. S. 301) und Methylhydantoin: $C^4H^6N^2O^2$, welches farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 145° C. schmelzende Krystalle bildet. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd liefert das Kreatin Oxalsäure, Kohlensäure und Methylguanidin (s. oben).

Mit dem Kreatin isomer ist das Isokreatin oder Alakreatin: $C^4H^9N^3O^2$, welches durch directe Vereinigung von Alanin (s. S. 302) und Cyanamid gebildet wird. Dasselbe krystallisirt in farblosen, bei 180° schmelzenden Prismen.

Glycolylguanidin: $C^3H^5N^3O$ oder $NH{=}C\langle{}^{NH.CO}_{NH.CH^2}$ (mit Bindestrich zwischen CO und CH^2) (Glycocyamidin), bildet zerfliessliche Krystalle. Das salzsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Glycocyamin auf 160° C.

Kreatinin: $C^4H^7N^3O$ oder $NH{=}C\langle{}^{NH.CO}_{N(CH^3).CH^2}$.

(Glycolylmethylguanidin, Methylglycocyamidin.)

Das Kreatinin findet sich nicht im Muskelfleische, wohl aber als ein constanter Bestandtheil des menschlichen Harns (0,6 bis 0,3 g im Harn von 24 Stunden).

Das Kreatinin entsteht leicht durch Wasserabspaltung aus dem Kreatin. Zur Darstellung desselben dampfe man eine Lösung von schwefelsaurem Kreatin im Wasserbade zur Trockne ein, zerlege den aus schwefelsaurem Kreatinin bestehenden Rückstand nach dem Wiederauflösen in Wasser mittelst kohlensauren Baryums und verdunste das Filtrat zur Krystallisation. Ueber die Darstellung des Kreatinins aus Harn s. unten.

Eigenschaften. Das Kreatinin krystallisirt in farblosen Prismen, die sich in 12 Thln. kalten Wassers und in 100 Thln. Alkohol zu einer stark alkalisch reagirenden, schwach ätzenden Flüssigkeit lösen. Das Kreatinin ist die stärkste, im Thierorganismus normal vorkommende Base. Es treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, vereinigt sich mit Säuren zu wohl charakterisirten Salzen und liefert mit Platinchlorid und Chlorzink Doppelsalze. Das Kreatinin-Chlorzink: $(C^4H^7N^3O)^2ZnCl^2$, welches zur Erkennung und Bestimmung des Kreatinins (s. unten) dient, krystallisirt in feinen, concentrisch oder warzenförmig gruppirten Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind. In Salzsäure ist es leicht löslich zu einem salzsauren Salze: $(C^4H^7N^3O.HCl)^2 + ZnCl^2$, aus dem jedoch essigsaures Natrium wieder Kreatinin-Chlorzink abscheidet.

In Berührung mit Basen geht das Kreatinin schon in der Kälte allmälig in Kreatin über. Gegen Barythydrat und gegen Quecksilberoxyd verhält es sich wie Kreatin.

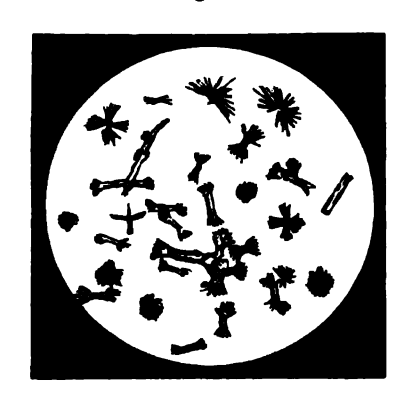
Erkennung und Bestimmung des Kreatinins im Harn (Neubauer). 300 ccm des innerhalb von 24 Stunden gelassenen, gemischten Harns werden mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction und dann mit soviel Chlorcalcium versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach 1 bis 2 Stunden filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit etwas Wasser nach, verdunstet das Filtrat im Wasserbade zum Syrup und vermischt diesen noch warm mit 40 bis 50 ccm Alkohol von 95 Proc. Nach 6 bis 8 Stunden filtrire man den entstandenen Niederschlag ab, wasche ihn mit Alkohol aus, enge das Filtrat auf 50 bis 60 ccm ein und versetze es nach dem Erkalten mit 0,5 ccm einer alkoholischen Lösung von neutralem Chlorzink (specif. Gewicht 1,2). Nach 2- bis 3tägigem Stehen in der Kälte sammle man das Kreatinin-Chlorzink auf einem gewogenen Filter (s. I., anorg. Thl., S. 193), wasche es mit Alkohol aus, trockne es bei 100° bis zum constanten Gewichte und wäge es. 100 Thle. Kreatinin-Chlorzink entsprechen 62,44 Thln. Kreatinin.

Im diabetischen Harne ist der Zucker vor der Kreatininbestimmung durch Gährung mit Hefe zu zerstören.

Zur qualitativen Erkennung des Kreatinins löse man das in obiger Weise abgeschiedene Kreatinin-Chlorzink in wenig heissem Wasser, lasse einen Tropfen der klaren Lösung freiwillig auf einem Objectglase verdunsten und betrachte den Verdunstungsrückstand unter dem Mikroskope. Fig. 42 zeigt das mikroskopische Bild des Kreatinin-Chlorzinks.



Fig. 42.



Um aus dem Kratinin-Chlorzink reines Kreatinin darzustellen, löse man dasselbe in kochendem Wasser, zersetze es durch Kochen mit fein vertheiltem Bleioxyd oder besser mit Bleihydroxyd und entfärbe das Filtrat mit wenig Thierkohle. Beim Verdunsten bleibt alsdann das Kreatinin gemischt mit wenig Kreatin zurück, von dem es durch Ausziehen mit heissem absoluten Alkohol, worin Kreatin unlöslich ist, getrennt werden kann.

Dem Kreatinin isomer ist das Alakreatinin: $C^4H^7N^3O + H^2O$ (Isokreatinin), welches aus dem Alakreatin ebenso gebildet wird, wie das Kreatinin aus dem Kreatinin.

---

p. Amidderivate der Thiokohlensäure.

Auch von der Thiokohlensäure: $CS(SH)^2$, leiten sich, ähnlich wie von der Kohlensäure, Amidderivate ab. Je nachdem in derselben ein oder zwei Hydrosulfyle: SH, durch die Amidgruppe: NH^2, ersetzt werden, resultiren Verbindungen, welche als Thiocarbaminsäure und als Thioharnstoff bezeichnet werden:

$CS<^{SH}_{SH}$	$CS<^{NH^2}_{SH}$	$CS<^{NH^2}_{NH^2}$
Thiokohlensäure	Thiocarbaminsäure	Thioharnstoff

Thiocarbaminsäure: $CS<^{NH^2}_{SH}$ (Sulfocarbaminsäure), bildet farblose, leicht lösliche Krystalle, die leicht in Thiocyansäure und Schwefelwasserstoff zerfallen. Das **thiocarbaminsaure Ammonium**: $CS<^{NH^2}_{SNH^4}$, krystallisirt in gelben Prismen. Es entsteht neben Rhodanammonium beim Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol. Salzsäure scheidet bei niedriger Temperatur daraus die freie Thiocarbaminsäure ab.

Die Aether der Thiocarbaminsäure — **Thiourethane** — entstehen beim Erhitzen der Thiocyansäureäther (s. S. 566) mit Schwefelwasserstoff, z. B.:

$$CN.SC^2H^5 + H^2S = CS<^{NH^2}_{SC^2H^5}.$$

Ueber die Alkylderivate der Thiourethane, welche durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit Aminbasen in alkoholischer Lösung entstehen, s. S. 567.

Eine **Oxythiocarbaminsäure**: $CO<^{NH^2}_{SH}$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Ammoniumsalz entsteht bei der Einwirkung von Kohlenoxysulfid: COS, auf ätherische Ammoniaklösung.

Die **Alkylderivate** einer zweiten **Oxythiocarbaminsäure**: $CS<^{NH^2}_{OH}$, entstehen beim Erhitzen der Senföle mit Alkohol auf 100 bis 110° (s. S. 569).

Thioharnstoff: $CS<^{NH^2}_{NH^2}$ (Sulfoharnstoff, Schwefelharnstoff, Thiocarbamid), wird erhalten durch längeres Erhitzen von trocknem Schwefelcyanammonium auf 170° C., Auslaugen der bis auf 100° abgekühlten Masse mit einem gleichen Gewichte heissen Wassers und Krystallisirenlassen der filtrirten Lösung:

$$CN.SNH^4 = CS<^{NH^2}_{NH^2}.$$

Der Thioharnstoff bildet lange nadelförmige Krystalle oder dicke rhombische Prismen, die sich in 4 Thln. Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether lösen. Er schmilzt bei 149° C. Längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt, geht der Thioharnstoff wieder in Schwefelcyanammonium über. Bei längerem Erhitzen auf 170 bis 180° tritt allmälig vollständige Zersetzung ein unter Bildung von thiokohlensaurem Ammonium: $(NH^4)^2CS^3$, und rhodanwasserstoffsaurem Guanidin: $CN.SH(CH^5N^3)$, s. S. 565. Beim Kochen mit Aetzalkalien, Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt sich der Thioharnstoff:

$$CS(NH^2)^2 + 2H^2O = CO^2 + 2NH^3 + H^2S.$$

Silber-, Quecksilber- und Bleioxyd führen den Thioharnstoff in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in **Cyanamid**: $CN.NH^2$, beim Kochen in **Dicyandiamid**: $C^2N^2(NH^2)^2$, über (vergl. S. 546).

Der Thioharnstoff verbindet sich ähnlich wie der gewöhnliche Harnstoff mit Säuren, Basen und Salzen.

---

q. Harnsäure und deren Derivate.

Die Harnsäure und deren Abkömmlinge schliessen sich ihrer Constitution nach eng den substituirten Harnstoffen, besonders den Ureïden, an.

Harnsäure: $C^5H^4N^4O^3$.

Syn.: *Acidum uricum*, Urinsäure, Blasensteinsäure.

Die Harnsäure findet sich als ein Ausscheidungsproduct des thierischen Stoffwechsels in dem Harne der Wirbelthiere. Im menschlichen und im Säugethierharne ist sie nur in geringer Menge in Gestalt von Salzen vorhanden, dagegen bildet ihr Ammoniumsalz den Hauptbestandtheil der Trockenmasse des Harns der Vögel — daher das Vorkommen im Guano —, der Schlangen, Krokodile, Eidechsen, Schildkröten und vieler Insecten. Häufig ist die Harnsäure auch ein Bestandtheil der Harnsteine und der Harnsedimente. In geringer Menge ist sie auch im Blute, in der Milz, im Lungengewebe, im Gehirn, in der Leber etc. gefunden worden. Zur Darstellung der Harnsäure dienen am geeignetsten die Schlangenexcremente und der Guano.

Die Schlangenexcremente koche man zu diesem Zwecke mit einer gleichen Gewichtsmenge Aetzkali und der 15fachen Menge Wasser, bis die Ammoniakentwickelung aufgehört hat, filtrire die Lösung und scheide die Harnsäure durch Zusatz von Salzsäure ab. Zur Darstellung der Harnsäure aus Guano koche man denselben zunächst mit erwärmter, verdünnter, roher Salzsäure, lasse die Flüssigkeit erkalten, trenne das Ungelöste und behandle letzteres noch einmal in der gleichen Weise. Der schliesslich verbleibende, aus unreiner Harnsäure bestehende Rückstand werde sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und in heisser, verdünnter Natronlauge gelöst. Um aus dieser, meist dunkelbraun gefärbten Lösung reine Harnsäure zu gewinnen, setze man der heissen alkalischen Flüssigkeit unter starkem Umrühren zunächst soviel Salzsäure zu, bis sich die ersten Spuren eines bleibenden Niederschlages zeigen. Ist die Flüssigkeit nach dem Absetzen noch gefärbt, so füge man von Neuem einige Tropfen Salzsäure zu, rühre um, filtrire eine kleine Menge ab und wiederhole diese Operationen so lange, bis das Filtrat nur noch hellgelb gefärbt erscheint. Hierauf fälle man sofort mit Salzsäure im Ueberschusse, sammle nach dem Erkalten den rein weiss erscheinenden Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn gut aus und trockne ihn.

Eigenschaften. Die Harnsäure bildet ein weisses, aus kleinen Krystallen bestehendes, geruch- und geschmackloses Pulver. Sie löst sich in 14 000 bis 15 000 Thln. kalten und in 1800 bis 1900 Thln. siedenden Wassers zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. In Alkohol und in Aether ist sie unlöslich. Borsaure, phosphorsaure, milchsaure und essigsaure Alkalien wirken lösend auf die Harnsäure ein. Sie ist nicht flüchtig. Beim Erhitzen wird sie zersetzt unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Cyanwasserstoff, Cyanursäure, Harnstoff und Ammoniak.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Harnsäure ohne Zersetzung; aus der Lösung scheiden sich nach einiger Zeit zerfliessliche Krystalle von der Formel: $C^5H^4N^4O^3 + 2H^2SO^4$ aus. Erhitzt man Harnsäure mit dem doppelten Ge-

wichte concentrirter Schwefelsäure auf 130 bis 140°, so wird sie unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid in Hydurilsäure: $C^8H^6N^4O^6$, Pseudoxanthin: $C^5H^4N^4O^2$, und andere Producte verwandelt. Salpetersäure wirkt zersetzend auf Harnsäure ein (s. unten). Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 160 bis 170° C. erhitzt, zerfällt sie in Glycocoll, Jodammonium und Kohlensäureanhydrid.

Die Harnsäure ist eine zweibasische Säure, welche zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, bildet. Die neutralen harnsauren Salze sind nur wenig beständig; schon die Kohlensäure der Luft führt sie in saure Salze über. Von den harnsauren Salzen — Uraten — sind nur die neutralen Alkalisalze in Wasser leicht löslich, alle übrigen, auch die sauren Alkalisalze, sind in Wasser schwer oder unlöslich.

Erkennung. Zur Erkennung kleiner Mengen von Harnsäure dient die Murexidreaction. Zu diesem Zwecke übergiesst man die zu untersuchende Substanz in einem Schälchen mit einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und befeuchtet den röthlichen Rückstand mit wenig verdünntem Ammoniak (1 : 10) oder nähert demselben einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab. Bei Gegenwart von Harnsäure tritt hierbei eine prachtvolle Purpurfärbung ein, in Folge der Bildung von purpursaurem Ammonium — Murexid —. Durch Zusatz eines Tropfens Aetzkali geht die Rothfärbung in Purpurblau über.

Zur Erkennung der Harnsäure in den Harnsedimenten dient ausser der Murexidreaction noch das mikroskopische Verhalten. Die Harnsäure zeigt sich unter dem Mikroskope in sehr verschiedenen Formen. Meist erscheint sie in Gestalt glatter, zuweilen gefärbter rhombischer Tafeln oder rosettenförmig gruppirter Prismen von verschiedener, oft ziemlich beträchtlicher Grösse. Durch Abrundung entstehen häufig spindelförmige Formen oder tonnenförmige Krystalle. Auch sechsseitige und rechtwinklige Tafeln, sowie sägeförmige und fächerförmig gruppirte Krystalle kommen nicht selten vor (s. Harnsedimente).

Saures harnsaures Ammonium: $C^5H^3(NH^4)N^4O^3$, bildet den Hauptbestandtheil der Excremente der Schlangen und Vögel. Oefter scheidet es sich auch als Harnsediment ab. Es entsteht beim Uebergiessen von in Wasser suspendirter Harnsäure mit Ammoniak. Es bildet feine, nadelförmige, in 1600 Thln. kalten Wassers lösliche Krystalle. In den Harnsedimenten erscheint es in mikroskopischen, kugeligen, undurchsichtigen Massen, die mit eigenthümlichen Spitzen besetzt sind (s. Harnsedimente).

Saures harnsaures Kalium: $C^5H^3KN^4O^3$, ist ein häufiger Bestandtheil der Harnsedimente. Es entsteht durch Eintragen von Harnsäure in Kaliumcarbonatlösung. Es bildet eine farblose, amorphe, in 500 Thln. kalten Wassers lösliche Masse.

Saures harnsaures Natrium: $C^5H^3NaN^4O^3$, kommt häufig in Harnsedimenten und in Harnsteinen vor. Es ist dem Kaliumsalze sehr ähnlich. Zur Lösung bedarf es 1100 bis 1200 Thle. kalten Wassers.

Oxydations- und Spaltungsproducte der Harnsäure.

Die Harnsäure liefert bei der Oxydation eine grosse Anzahl von Zersetzungsproducten, deren Natur verschieden ist, je nach der Natur des Oxydationsmittels und je nachdem diese Oxydation in saurer oder in alkalischer Flüssigkeit stattfindet. Diese Zersetzungsproducte der Harnsäure sind mit

Wahrscheinlichkeit sämmtlich als Ureïde zu bezeichnen, d. h. als Harnstoff, in dem Wasserstoffatome durch Säureradicale verschiedener Art ersetzt sind.

Diese Oxydationsproducte lassen sich nach ihrer Entstehung in folgende Gruppen bringen:

1. In saurer Lösung, durch Behandlung mit Salpetersäure, entstehen: Alloxan, Alloxantin, Parabansäure, Murexid, Hydurilsäure, Harnstoff, Kohlensäureanhydrid, Oxalsäure;

2. in alkalischer Lösung entstehen durch den atmosphärischen Sauerstoff: Uroxansäure und Oxonsäure;

3. durch Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Ferricyankalium, übermangansaures Kalium etc. entstehen: Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure, Kohlensäureanhydrid.

Alloxan: $C^4H^2N^2O^4$ oder $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO}{NH.CO}>CO$ (Mesoxalylharnstoff), entsteht neben Harnstoff, wenn man Harnsäure in kleinen Portionen in kalte Salpetersäure von 1,40 bis 1,42 einträgt. Das als weisses Pulver abgeschiedene Alloxan ist durch Umkrystallisation aus heissem Wasser zu reinigen. Das Alloxan krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in leicht löslichen Octaëdern, mit 4 Mol. Krystallwasser in Prismen. Die wässerige Alloxanlösung ertheilt der Haut rothe Färbung und unangenehmen Geruch. Eisenoxydulsalze färben sie tief indigblau. Barytwasser oder verdünnte Kalilauge führen das Alloxan in die Salze der zweibasischen, in weissen Nadeln krystallisirende Alloxansäure: $C^4H^4N^2O^5$, über. Andere Zersetzungsproducte des Alloxans sind die Thionursäure: $C^4H^5N^3SO^6$; die Dialursäure: $C^4H^4N^2O^4$ (Tartronylharnstoff); das Oxaluramid: $C^3H^5N^3O^3$ (Oxalan); Sulfopseudoharnsäure: $C^5H^6N^4SO^3$, etc.

Alloxantin: $C^8H^4N^4O^7 + 3H^2O$, entsteht bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure; bei der Reduction des Alloxans durch Schwefelwasserstoff etc. Es bildet kleine, farblose, schwer lösliche Prismen, die in ammoniakhaltiger Luft allmälig roth werden. Die wässerige Lösung reagirt sauer; mit Barytwasser giebt sie einen veilchenblauen Niederschlag, mit Eisenchlorid und Ammoniak eine blaue Färbung. Zersetzungsproducte des Alloxantins sind Allitursäure: $C^6H^6N^4O^4$; Barbitursäure: $C^4H^4N^2O^3$ (Malonylharnstoff); Nitrobarbitursäure: $C^4H^3(NO^2)N^2O^3$ (Dilitursäure); Amidobarbitursäure: $C^4H^3(NH^2)N^2O^3$ (Uramil); Isoharnsäure: $C^5H^4N^4O^3$, etc.

Parabansäure: $C^3H^2N^2O^3$ oder $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO}{NH.CO}$ (mit $CO-CO$ verbunden) (Oxalylharnstoff), wird erhalten durch Eintragen kleiner Portionen Harnsäure in Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht, die auf etwa 70° erwärmt ist, und Verdunsten der erzielten Lösung zur Krystallisation. Sie bildet sich auch bei der Oxydation der Harnsäure mittelst Braunstein und Schwefelsäure oder mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium. Sie krystallisirt in farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, in Aether unlöslichen Blättchen oder Säulen. Unter gewissen Umständen vereinigt sich die Parabansäure mit 1 Mol. Wasser zu Parabansäurehydrat: $C^3H^2N^2O^3 + H^2O$. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Harnstoff und Oxalsäure. In der Parabansäure können 1 und 2 Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt werden. Die Alkalisalze gehen jedoch bei Gegenwart von Wasser sofort in Salze der einbasischen Oxalursäure: $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO.CO.OH}{NH^2}$, über. Andere Abkömmlinge der Parabansäure sind

das **Oxalantin**: $C^6H^4N^4O^5 + H^2O$, das **Cholestrophan**: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$ (Dimethylparabansäure, s. unter Caffeïn), etc.

Murexid: $C^8H^4(NH^4)N^5O^6 + H^2O$, ist das saure Ammoniumsalz der im freien Zustande nicht bekannten **Purpursäure**: $C^8H^5N^5O^6$. Es wird erhalten, wenn man Harnsäure oder deren Salze in mässig concentrirter Salpetersäure löst, die gelbe Lösung im Wasserbade bis zur beginnenden Rothfärbung verdunstet und den Rückstand vorsichtig mit Ammoniak sättigt. Murexid wird ferner gebildet beim Leiten von Ammoniakgas über Alloxantin bei 100° C., oder beim Versetzen einer warmen Lösung von Alloxantin und Alloxan mit kohlensaurem Ammonium.

Zur Darstellung des Murexids füge man zu 1 Thle. Harnsäure, die in einer Porcellanschale mit 32 Thln. Wasser im Sieden erhalten wird, allmälig unter jedesmaligem Abwarten der heftigen Reaction in kleinen Portionen so lange Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,42, die zuvor mit der doppelten Menge Wasser verdünnt ist, bis fast alle Harnsäure gelöst ist. Hierauf koche man die Flüssigkeit noch eine kurze Zeit mit dem Rückstande, filtrire, dampfe ein, bis die Flüssigkeit Zwiebelfarbe angenommen hat, lasse auf 70° C. erkalten, neutralisire mit verdünnter Ammoniaklösung und stelle zur Krystallisation bei Seite.

Am zweckmässigsten wird das Murexid dargestellt durch Erhitzen eines Gemisches aus 4 Thln. Amidobarbitursäure (Uramil [1]) und 3 Thln. Quecksilberoxyd mit 120 Thln. Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, bis zum Sieden. Die siedend heiss filtrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten Krystalle von Murexid, besonders nach Zusatz von kohlensaurem Ammonium zu der fast abgekühlten Lösung.

Das Murexid krystallisirt in vierseitigen, glänzenden, cantharidengrünen Tafeln oder Prismen. Im durchfallenden Lichte erscheinen die Krystalle purpurroth. Zerrieben liefern sie ein dunkelrothes Pulver. In kaltem Wasser löst sich das Murexid nur wenig auf; in heissem Wasser ist es etwas leichter und zwar mit prachtvoller Purpurfarbe löslich. In Kalilauge löst es sich mit tief violetter Farbe. Die Purpursäure lässt sich nicht aus ihren Salzen isoliren, da sie im Momente der Abscheidung in Uramil und Alloxan zerfällt.

Beim Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von cyansaurem Kalium geht das Murexid in das Kaliumsalz der **Pseudoharnsäure**: $C^5H^5KN^4O^4 + H^2O$, über.

Hydurilsäure: $C^8H^6N^4O^6$, entsteht bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, sowie neben Glycocoll und Pseudoxanthin beim Erhitzen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure (s. S. 586). Sie krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in schwer löslichen, farblosen Prismen, mit 1 Mol. H^2O in rhombischen Tafeln. Eisenchlorid färbt ihre Lösung und die ihrer Salze dunkelgrün. Salpetersäure bildet daraus **Nitrosobarbitursäure**: $C^4H^3(NO)N^2O^3 + H^2O$ (Violursäure), und **Nitrobarbitursäure**: $C^4H^3(NO^2)N^2O^3 + 3H^2O$ (Dilitursäure).

Uroxansäure: $C^5H^8N^4O^6$, entsteht, wenn eine Lösung von Harnsäure in überschüssiger Kalilauge längere Zeit der Luft ausgesetzt wird. Bei langer Sauerstoffeinwirkung bildet sich nebenbei die zweibasische **Oxonsäure**: $C^4H^5N^3O^4$.

---

[1]) Zur Darstellung des **Uramils**: $C^4H^5N^3O^3$, versetze man eine siedende Lösung von Alloxantin mit luftfreier Salmiaklösung. Nach einiger Zeit scheidet sich das Uramil in weissen, in Wasser unlöslichen Nadeln ab, während Alloxan und freie Salzsäure in Lösung bleiben:

$$C^8H^4N^4O^7 + NH^4Cl = C^4H^5N^3O^3 + C^4H^2N^2O^4 + HCl.$$

Allantoin: $C^4H^6N^4O^3$, findet sich im Harne noch gesäugter Kälber und in der Allantoisflüssigkeit der Kühe. Es entsteht bei der Oxydation der Harnsäure mit Bleisuperoxyd, Ferricyankalium und anderen Oxydationsmitteln. Es krystallisirt in wasserhellen, in kaltem Wasser wenig löslichen, glänzenden Prismen.

Zersetzungsproducte des Allantoins sind: Hydantoin: $C^3H^4N^2O^2$ (Glycolylharnstoff); Hydantoinsäure: $C^3H^6N^2O^3$ (Glycolursäure); Glycoluril: $C^4H^6N^4O^2$; Allantursäure: $C^3H^4N^2O^3$(?); Allantoxansäure: $C^4H^3N^3O^4$, etc.

Der Harnsäure verwandte Körper.

Xanthin: $C^5H^4N^4O^2$.

(Harnige Säure, Xanthinoxyd.)

Das Xanthin findet sich im thierischen Organismus sehr verbreitet vor, z. B. im Harne, besonders nach dem Gebrauche von Schwefelbädern, in der Milz, in der Pankreasdrüse, im Gehirn, im Muskelfleische des Pferdes, des Ochsen und der Fische, etc. In grösster Menge kommt es in einigen seltenen menschlichen Harnsteinen vor, die oft ganz daraus bestehen. Auch in einigen Guanosorten ist dasselbe gefunden worden.

Das Xanthin entsteht durch Reduction der Harnsäure mittelst Natriumamalgam, sowie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Guanin. Es bildet ein weisses, meist amorphes Pulver oder kleine Schuppen, die sich kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser lösen. Von starken Säuren wird es, namentlich in der Wärme, leicht gelöst, damit krystallisirbare, leicht zersetzliche Salze liefernd. Auch in Aetzalkalien und in Ammoniak ist es leicht löslich. Aus letzterer Lösung scheidet Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag von Xanthinsilber: $C^5H^2Ag^2N^4O^2 + H^2O$, ab.

Erkennung. In Salpetersäure löst sich das Xanthin beim Erwärmen ohne Gasentwickelung auf; nach dem Verdunsten der Lösung bleibt ein gelber durch Ammoniak nicht purpurfarben werdender Rückstand, der sich durch Kalilauge gelbroth und beim Erwärmen schön violettroth färbt. Zum Nachweise von Xanthin neben Harnsäure, wie z. B. in gewissen Harnsteinen, extrahire man die fein gepulverte Masse mit erwärmter Salzsäure, welche nur das Xanthin, nicht aber die Harnsäure löst, und benutze die so erzielte Lösung nach dem Verdunsten zu obiger Reaction. Beim langsamen Erkalten scheidet sich das salzsaure Xanthin in Warzen aus, welche aus mikroskopischen, spitzen, rhomboëdrischen Tafeln, die häufig in Gruppen oder Drusen zusammenliegen, bestehen. Mit Silbernitrat giebt die Lösung des Xanthins in Salpetersäure einen weissen, in heisser Salpetersäure löslichen Niederschlag von salpetersaurem Silber-Xanthin: $C^5H^4N^4O^2 + AgNO^3$, welcher in feinen, zu kugligen Aggregaten vereinigten Nadeln krystallisirt.

Eine mit dem Xanthin isomere Verbindung, das Pseudoxanthin, entsteht beim Erhitzen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure (s. S. 586).

Sarkin: $C^5H^4N^4O$ (Hypoxanthin), kommt im thierischen Organismus, meist in Begleitung von Xanthin, ziemlich verbreitet vor. Im Harne ist es

vorläufig noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Am reichlichsten findet es sich im Muskelfleische und in dem daraus dargestellten Fleischextracte. Künstlich wird es erhalten durch anhaltende Einwirkung von Natriumamalgam auf Harnsäure oder Xanthin. Es krystallisirt in farblosen, mikroskopischen Krystallnadeln, welche in kaltem Wasser schwer (aber beträchtlich leichter als Xanthin), in heissem Wasser leichter löslich sind. Mit Säuren, Basen und Salzen vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen. Mit Salpetersäure abgedampft, giebt es eine ähnliche Reaction wie das Xanthin. Silbernitrat scheidet aus der heissen, salpetersauren Lösung des Sarkins salpetersaures Silber-Sarkin: $C^5H^4N^4O, AgNO^3$, aus als eine in Wasser unlösliche, in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Guanin: $C^5H^5N^5O$, ist ein Bestandtheil der meisten Guanosorten (etwa $^3/_4$ Proc.), der Excremente der Kreuzspinne, der Leber und der Pankreasdrüse des Ochsen und der Schuppen des Weissfisches. Als Concretion kommt es im Schweinefleische bei der sogenannten Guaningicht vor.

Zur Darstellung des Guanins kocht man in Wasser vertheilten Guano mit Kalkmilch so oft aus, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt erscheint. Der nach wiederholtem Auskochen verbleibende, im Wesentlichen aus Harnsäure und Guanin bestehende Rückstand wird alsdann so oft mit kohlensaurer Natriumlösung ausgekocht, als in dem Filtrate auf Zusatz von Salzsäure noch ein Niederschlag entsteht. Die vereinigten, filtrirten Auszüge werden hierauf mit essigsaurem Natrium und Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, der entstandene Niederschlag gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Harnsäure bleibt hierbei grösstentheils ungelöst, während das Guanin als salzsaures Salz in Lösung geht und beim Verdunsten sich ausscheidet. Aus dem salzsauren Guanin kann das Guanin durch Ammoniak abgeschieden und durch Wiederauflösen in heisser Salpetersäure und abermaliges Zerlegen des beim Erkalten sich ausscheidenden salpetersauren Guanins mit Ammoniak gereinigt werden.

Das Guanin ist ein weisses, amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches sich mit Säuren, Basen und Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigt. Salpetrige Säure führt es in Xanthin über; Salzsäure und chlorsaures Kalium zerlegen es in Guanidin (s. S. 580), Parabansäure und Kohlensäureanhydrid.

Carnin: $C^7H^8N^4O^3 + H^2O$, ist im Muskelfleische und in dem daraus bereiteten Fleischextracte (etwa 1 Proc.) vorhanden. Zur Darstellung desselben wird die Lösung des Fleischextractes in der sechsfachen Menge Wassers mit Barytwasser genau ausgefällt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, der dadurch entstandene Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht und aus den heissen Auszügen das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist alsdann auf ein kleines Volum einzudampfen, mit concentrirter Silbernitratlösung zu fällen, die ausfallende Silberverbindung des Carnins zur Entfernung des Chlorsilbers mit Ammoniak zu digeriren, das Ungelöste in heissem Wasser zu vertheilen und durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen.

Das Carnin, welches ein Atom Sauerstoff mehr enthält als das Theobromin, bildet kreideweisse, neutral reagirende, mikroskopische Kryställchen, die schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser löslich sind. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen.

Ueber das dem Carnin und Xanthin nahestehende Theobromin und Caffeïn s. dort.

H a r n.

Der Harn ist eine von den Nieren abgesonderte Flüssigkeit, durch welche ein Theil der beim Stoffwechsel zersetzten und für die weitere Verwendung im Organismus nicht verwendbaren Stoffe ausgeschieden wird.

Der normale menschliche Harn ist im frischen Zustande eine klare, durchsichtige, bernsteingelb gefärbte Flüssigkeit, welche in Folge eines Gehaltes an sauren phosphorsauren Alkalien und organischen Säuren schwach saure Reaction besitzt. Er besitzt bitterlich-salzigen Geschmack und einen eigenthümlichen, durch die Art der Nahrung mehr oder minder beeinflussten Geruch. Das specif. Gewicht des Harns schwankt zwischen 1,010 und 1,030, im Mittel beträgt es 1,020. Wird normaler menschlicher Harn einige Zeit aufbewahrt, so setzt sich nach und nach ein Wölkchen von Schleim ab, allmälig verstärkt sich häufig die saure Reaction und es scheiden sich dann mehr oder minder gefärbte Krystalle von Harnsäure, zuweilen auch von oxalsaurem Calcium (s. S. 355) aus. Bei noch längerem Stehen verschwindet die saure Reaction des Harns wieder, er wird neutral und schliesslich alkalisch, indem er anfängt zu faulen und unter Bildung von kohlensaurem Ammonium Krystalle von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium abzuscheiden.

Bei vorwiegend vegetabilischer Nahrung ist der Harn meist mehr oder minder trübe in Folge einer Ausscheidung von Schleim, sowie von kohlensaurem und oxalsaurem Calcium. Die Reaction ist im letzteren Falle eine alkalische.

Die Menge des täglich entleerten Harns ist je nach der Menge der aufgenommenen Flüssigkeiten und der Stärke der Hautausdünstung eine sehr wechselnde; sie beträgt im Mittel beim Erwachsenen 1200 bis 1500 ccm. Der normale menschliche Harn enthält etwa 4 bis 4,5 Proc. feste Stoffe, welche sich zusammensetzen aus Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium, Magnesium, Spuren von Eisen, gebunden an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Spuren von salpetriger Säure und Kieselsäure, sowie aus Harnstoff, Harnsäure, Kreatinin, Xanthin, Hippursäure, Oxalursäure, Bernsteinsäure, Glycerinphosphorsäure, Alkylschwefelsäuren, Rhodanwasserstoffsäure, Extractivstoffen, Farbstoffen etc. Die im Harne gelösten Gase bestehen im Wesentlichen aus Kohlensäure, neben kleinen Mengen von Stickstoff und Sauerstoff. Die Farbe des normalen Harns wird durch einen eigenthümlichen, als Urobilin bezeichneten Farbstoff bedingt.

Im Harne kranker Menschen, dem sogenannten pathologischen Harne, können noch eine Reihe von anderen Bestandtheilen vorkommen, wie z. B. Eiweissstoffe und deren Zersetzungsproducte: Leucin, Tyrosin, Peptone; Traubenzucker, Inosit, Blutfarbstoff und Zerfallproducte desselben, Gallenfarbstoffe, Gallensäuren, Milchsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Essigsäure, Cystin, Fette, viel Schleim, Eisen, Harncylinder etc.

Beim Gebrauche verschiedener Arzneimittel finden sich Theile derselben im Harne wieder, wie z. B. von Jodiden, Bromiden, Arsen- und Quecksilberverbindungen, Salicylsäure, Alkaloiden etc.

Qualitative Prüfung des Harns.

Bei der qualitativen Prüfung des Harns pflegt man zunächst auf die Farbe, den Geruch, die trübe oder klare Beschaffenheit, die Reaction und das specif. Gewicht desselben Rücksicht zu nehmen.

Farbe. Die Farbe des normalen Harns ist eine gelbe mit einem grösseren oder geringeren Stich ins Rothe. Die Farbe des pathologischen Harns schwankt zwischen fast farblos und braunschwarz. Um die Farbe des Harns zu beurtheilen, giesse man denselben, nach der Filtration, entweder in ein etwa 2 bis 3 cm weites Reagensglas in solcher Menge, dass die Höhe der Flüssigkeitsschicht 10 bis 12 cm erreicht und beobachte die Färbung, welche beim Hindurchsehen durch die Flüssigkeitsschicht gegen einen weissen Untergrund auftritt, oder man giesse den Harn in grösserer Menge in ein etwa 10 bis 12 cm weites Gefäss und betrachte ihn im durchfallenden Lichte.

Man unterscheidet nach Vogel blasse Harne: fast farblos bis strohgelb —, normal gefärbte Harne: goldgelb bis bernsteingelb —, hochgestellte Harne: rothgelb bis roth —, dunkle Harne: mit einem Stich ins Braune, dunkelbierfarbig bis schwärzlich —.

Die abnorme Färbung des Harns kann durch Blutfarbstoff, Gallenfarbstoffe, Indican, sowie durch grössere Mengen von Phenol- oder Brenzcatechinschwefelsäure bedingt sein. Ueber deren Nachweis s. dort. Auch der Genuss von Rheum, Frangula, Senna, Cina etc. kann eine mehr oder minder dunkle Harnfärbung veranlassen.

Geruch. Der Geruch des Harns ist für die Beurtheilung desselben von geringerem Werthe, da derselbe durch den Genuss verschiedener Speisen, Getränke und Arzneien auch in verschiedener Weise modificirt wird. Ein Geruch nach Ammoniak sowie nach Schwefelwasserstoff kann leicht durch die im I. anorg. Thle., S. 215 und 108 angegebenen Reactionen gekennzeichnet werden.

Klare oder trübe Beschaffenheit. Normaler Harn ist stets klar oder doch nur in Folge eines sehr geringen Schleimgehaltes ganz leicht wolkig getrübt. Suspendirte, nach kürzerer oder längerer Zeit sich absetzende Stoffe, sogenannte Harnsedimente, sind abzufiltriren und mikroskopisch zu prüfen (s. unten).

Reaction. Zur Prüfung der Reaction des Harns dient empfindliches blaues und rothes Lackmuspapier. Normaler Harn reagirt fast immer schwach sauer (vergl. oben). Bisweilen ist die Reaction jedoch eine neutrale, bisweilen eine alkalische, bisweilen auch eine amphotere, d. h. es wird sowohl blaues als auch rothes Lackmuspapier verändert.

Specif. Gewicht. Zur Ermittelung des specif. Gewichtes des Harns dienen Pyknometer, Senkspindeln, die Mohr'sche Wage oder besondere, mit Thermometer versehene Aräometer, welche zur Angabe des zwischen 1,0 und 1,04 liegenden specif. Gewichtes ausreichen — Urometer —.

Ueber den Nachweis der Milchsäure s. S. 378, über den Nachweis von Harnsäure und von Kreatinin S. 583 und 586. Ueber die Erkennung eines Gehaltes an Eiweiss, Traubenzucker, Gallensäuren etc. s. dort. Der Nachweis von Jodiden und von Quecksilberverbindungen ist bereits im I. anorg. Thle., S. 200 und 746 erörtert. Der Nachweis anderer anorganischer, in dem Harne enthaltener Bestandtheile geschieht nach den Regeln der qualitativen Analyse.

und zwar, indem man entweder hierzu den Harn direct verwendet, oder indem man 100 bis 500 ccm davon eindampft, den Rückstand einäschert und alsdann die Asche analysirt.

Quantitative Prüfung des Harns.

Die quantitative Untersuchung eines Harns bezieht sich gewöhnlich auf die Menge desselben, welche innerhalb von 24 Stunden gelassen wird. Man mischt zuvor die verschiedenen Portionen und bestimmt alsdann durch Messen in graduirten Gefässen die Gesammtmenge.

a. Feste Bestandtheile. (Im Mittel 4 bis 4,5 Proc.) Zur Bestimmung der Summe der im Harne enthaltenen anorganischen und organischen Bestandtheile dampfe man in einem gewogenen Platintiegel 10 ccm davon im Wasserbade zur Trockne ein, trockne den Rückstand bei 100° bis zum constanten Gewichte, lasse gut bedeckt im Exsiccator erkalten und wäge. Die hierbei erzielten Resultate fallen meist etwas zu niedrig aus, da sich beim Eindampfen etwas Ammoniak verflüchtigt.

Annähernd lässt sich der Gehalt an festen Stoffen im Harne (in Grammen für 1000 ccm Harn) nach Neubauer auch in der Weise bestimmen, dass man die drei letzten Stellen des auf vier Decimalen bestimmten specif. Gewichtes (15° C.) mit 0,233 multiplicirt. Beträgt z. B. das specif. Gewicht eines Harns 1,0201, so enthält derselbe $201 \times 0{,}233 = 46{,}8$ g feste Bestandtheile in 1000 ccm.

b. Asche. (Im Mittel 1,5 bis 2 Proc.) Der bei a. erhaltene Rückstand werde vorsichtig so lange erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr daraus entwickeln. Alsdann extrahire man die erkaltete verkohlte Masse mit heissem Wasser, filtrire die erzielte Lösung durch ein kleines Filter von bekanntem Aschengehalte und befreie den Rückstand durch wiederholtes Auswaschen mit heissem Wasser von löslichen Bestandtheilen. Das Filter nebst Kohle bringe man nach dem Trocknen in den Tiegel zurück, glühe bis zum vollständigen Verschwinden der Kohle, bringe alsdann den wässerigen Auszug ebenfalls allmälig in den Tiegel, verdunste und erhitze schliesslich den Gesammtrückstand bis zum schwachen Glühen. Die Wägung ergiebt hierauf, nach Abzug der Filterasche, die Gesammtmenge der feuerbeständigen Salze, welche in 10 ccm Harn enthalten waren.

Durch directes Glühen des Verdunstungsrückstandes (a) werden nur ungenaue Resultate erzielt, da sich bei dem anhaltenden starken Glühen Chlornatrium verflüchtigt.

c. Ammoniak. (Im Mittel 0,05 bis 0,075 Proc.) 10 oder 20 ccm frischen Harns werden in einem flachen Gefässe *a* mit etwa 10ccm Kalkmilch versetzt, darüber ein Schälchen *b* gestellt, welches 10 ccm Normal-Schwefelsäure oder in Ermangelung davon 10 ccm verdünnter Salzsäure enthält, und unmittelbar darauf das Ganze mit einer gut schliessenden Glasglocke *c* bedeckt (Fig. 43 a. f. S.). Nach Verlauf von 48 Stunden ist alles Ammoniak des Harns ausgetrieben und von der Schwefelsäure, bezüglich der Salzsäure, absorbirt. Die Menge desselben ist im ersteren Falle maassanalytisch (s. I. anorg. Thl., S. 218), im letzteren gewichtsanalytisch (s. I. anorg. Thl., S. 217) zu ermitteln.

d. Kalk und Magnesia können aus 200 bis 300 ccm des filtrirten Harns direct in der üblichen Weise quantitativ bestimmt werden. Kali und Natron pflegt man dagegen erst nach vorhergegangener Veraschung (siehe b) aus 20 bis 30 ccm Harn zu bestimmen.

e. Chlor. (Im Mittel 0,7 bis 0,8 Proc.) Die Bestimmung des Chlorgehaltes kann im Harne nicht direct durch salpetersaure Silberlösung ausgeführt werden, da durch letztere auch organische Silberverbindungen gefällt werden. Zur Ermittelung des Chlorgehaltes dampfe man daher 10 ccm des zu prüfenden Harns unter Zusatz von 2 g chlorfreien Salpeters und 1 g chlorfreien, entwässerten Natriumcarbonats in einem Platinschälchen zur Trockne und erhitze den Rückstand vorsichtig zum Schmelzen. Nach dem Erkalten löse man die Schmelze in Wasser, säure die Lösung mit Salpetersäure an, erwärme gelinde zur Verjagung der salpetrigen Säure und bestimme alsdann das Chlor entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch (s. I. anorg. Thl., S. 114), in letzterem Falle, nachdem die freie Salpetersäure durch Zusatz von etwas reinem Calciumcarbonat abgestumpft ist (ein vorheriges Filtriren ist dabei unnöthig).

Fig. 43.



Schwefelsäure. (Im Mittel 0,2 bis 0,24 Proc. SO^3.) 50 bis 100 ccm Harn werden mit Essigsäure angesäuert, mit überschüssiger verdünnter Chlorbaryumlösung versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Letzterer werde alsdann abfiltrirt, zunächst mit heissem Wasser, dann mit heissem salzsäurehaltigem Wasser und schliesslich wieder mit reinem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen (vergl. I. anorg. Thl.; S. 115). Die auf diese Weise ermittelte Schwefelsäure entspricht der Menge, welche in Gestalt von schwefelsauren Salzen in dem Harne enthalten ist.

Das Filtrat und das Waschwasser von obigem Baryumsulfat kann alsdann zur Ermittelung derjenigen Schwefelsäuremenge dienen, welche sich in dem Harne in Gestalt von Aetherschwefelsäuren findet. Zu diesem Behufe säure man dasselbe mit Salzsäure stark an, erhitze einige Zeit zum Kochen und bestimme den von Neuem entstandenen Niederschlag von Baryumsulfat. Soll auf die Aetherschwefelsäuren keine Rücksicht genommen werden, so verfahre man zur Bestimmung der Gesammtschwefelsäure wie im I. anorg. Thle., S. 115 erörtert ist.

Phosphorsäure. (Im Mittel 0,2 bis 0,3 Proc. P^2O^5.) Um die Phosphorsäure des Harns auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen, bediene man sich einer Lösung von molybdänsaurem Ammonium und verfahre unter Anwendung von 100 ccm filtrirten Harns, wie im I. anorg. Thle., S. 267 erörtert ist. Bequemer noch als die gewichtsanalytische Bestimmungsmethode ist die maassanalytische mittelst Uranlösung, welche gegen eine ihrem Gehalte nach genau bekannte Lösung von phosphorsaurem Natrium (etwa 10 g in 1000 ccm) eingestellt ist (vergl. I. anorg. Thl., S. 267 u. f.). Zur Titration verwende man 50 ccm filtrirten Harns, welcher mit 5 ccm essigsaurer Natriumlösung versetzt ist.

Säuregrad. Da die saure Reaction des Harns nicht auf eine bestimmte Säure bezogen werden kann, so begnügt man sich, dieselbe mit dem Sättigungsvermögen der Oxalsäure zu vergleichen und letzteres als Oxalsäure auszudrücken. Zu diesem Zwecke lasse man zu 50 oder 100 ccm des zu prüfenden Harns soviel $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge (s. S. 484) oder Normal-Barytwasser (s. I. anorg. Thl., S. 120) zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen empfindliches blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet. Die hierzu verbrauchten Cubikcentimeter des Normalalkalis berechne man alsdann auf Oxalsäure: 80 g $NaOH = 126$ g $C^2H^2O^4 + 2H^2O$; 171 g $Ba(OH)^2 = 126$ g $C^2H^2O^4 + 2H^2O$ —.

Harnsäure. (Im Mittel 0,06 bis 0,08 Proc.) Zur Bestimmung der Harnsäure versetze man 200 ccm Harn mit 5 ccm Salzsäure, lasse das Gemisch 24 bis 36 Stunden kalt stehen, sammle die ausgeschiedene Harnsäure auf einem gewogenen Filter (s. I. anorg. Thl., S. 193), wasche sie sorgfältig mit kaltem Wasser aus und trockne sie bei 100° C. bis zum constanten Gewichte. Zu der auf diese Weise ermittelten Harnsäuremenge addire man für je 100 ccm Filtrat + Waschwasser noch 0,0048 g, da stets noch etwas Harnsäure in Lösung bleibt.

Harnstoff. (Im Mittel 2,5 bis 3 Proc.) Die quantitative Bestimmung des Harnstoffs im Harne geschieht am einfachsten auf maassanalytischem Wege nach dem von Liebig angegebenen Verfahren. Letzteres beruht auf folgendem Verhalten: Versetzt man eine verdünnte Harnstofflösung mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und neutralisirt die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit so weit, dass dieselbe nur noch sehr schwach sauer reagirt, so besitzt der gebildete weisse, in Wasser unlösliche Niederschlag die Zusammensetzung: $[2CO(NH^2)^2 + Hg(NO^3)^2 + 3HgO]$. Nimmt man von Zeit zu Zeit aus dem trüben Gemische einen Tropfen heraus und vermischt ihn mit etwas Natriumbicarbonat, so wird erst dann eine Gelbfärbung durch gebildetes basisches Quecksilbernitrat eintreten, sobald der vorhandene Harnstoff vollständig in Gestalt obiger Verbindung ausgeschieden und ein kleiner Ueberschuss von Quecksilbernitratlösung vorhanden ist.

2 Mol. Harnstoff: $CO(NH^2)^2 = 120$ Gew.-Thle. erfordern somit zur Abscheidung die Lösung von 4 Mol. Quecksilberoxyd: $HgO = 864$ Gew.-Thle., oder 0,1 g Harnstoff erfordert zur Fällung 0,720 g Quecksilberoxyd:

$$120 : 864 = 0,1 : x;\; x = 0,720.$$

Zur Erkennung der Endreaction bedarf es jedoch des Zusatzes eines kleinen Ueberschusses des Fällungsmittels: auf 0,1 g Harnstoff 0,772 g Quecksilberoxyd.

An Probeflüssigkeiten sind zur Titration des Harnstoffs erforderlich:

a. Eine wässerige Lösung chemisch reinen, trocknen Harnstoffs, welche in 100 ccm 2 g, also in 1 ccm 0,02 g Harnstoff enthält.

b. Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche im Liter 77,2 g Quecksilberoxyd enthält. Dieselbe wird erhalten, indem man 77,2 g reinen, getrockneten Quecksilberoxyds in wenig Salpetersäure löst, die Lösung im Wasserbade zur Syrupsconsistenz eindampft und den Rückstand alsdann in soviel Wasser auflöst, dass die Gesammtmenge der Flüssigkeit annähernd 1 l beträgt. Sollte sich bei der Verdünnung der Quecksilberlösung etwas basisches Salz ausscheiden, so bringe man dasselbe durch Zusatz von etwas Salpetersäure wieder in Lösung. War das angewandte Quecksilberoxyd vollkommen rein und scharf getrocknet und war beim Verdunsten und Wiederauflösen nichts verloren

gegangen, so hat die genau auf 1000 ccm verdünnte Lösung die normale Stärke, anderenfalls ist sie gegen die Harnstofflösung einzustellen. Zu diesem Zwecke versetzt man unter Umschwenken in einem Becherglase 10 ccm obiger Harnstofflösung so lange aus einer Bürette mit Quecksilberlösung, bis ein herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit aufgeschlämmtem Natriumbicarbonat eine gelbe Zone hervorruft.

Um die Endreaction scharf zu erkennen, rühre man zerriebenes, reines doppelt kohlensaures Natrium mit Wasser zu einem dünnen Breie an, bringe hiervon einen Tropfen auf eine Glasplatte, die auf schwarzem Glanzpapier aufliegt, und füge einen Tropfen der zu prüfenden Mischung derartig zu, dass er mit dem Bicarbonattropfen zusammenfliesst. Ist ein kleiner Ueberschuss von Quecksilberlösung vorhanden und dadurch die Endreaction erreicht, so macht sich an der Berührungsstelle eine gelbe Zone bemerkbar.

Hat man zu der Harnstofflösung so viel Quecksilberlösung zugesetzt, dass ein herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit Natriumbicarbonat die gelbe Zone zeigt, so stumpfe man die freie Säure der Mischung mit Sodalösung so weit ab, dass nur noch eine sehr schwach saure Reaction verbleibt, und prüfe alsdann von Neuem, ob ein Tropfen der Mischung mit Natriumbicarbonat eine gelbe Zone liefert. Gewöhnlich ist nach der Neutralisation noch der Zusatz einer kleinen Menge Quecksilberlösung erforderlich, um die Endreaction hervorzurufen. Die Neutralisation der Mischung ist erst dann vorzunehmen, wenn annähernd schon das ganze, zur Ausfällung des Harnstoffs erforderliche Quantum von Quecksilberlösung zugesetzt ist.

Die als Probeflüssigkeit dienende Quecksilbernitratlösung ist so weit zu verdünnen, dass bis zum Eintritt der Endreaction auf 10 ccm Harnstofflösung von 2 Proc. genau 20 ccm Quecksilberlösung erforderlich sind, mithin 1 ccm Quecksilberlösung 0,01 g Harnstoff entspricht.

Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn nach dem Verfahren von Liebig ist es zuvor nöthig, die im Harn enthaltene Phosphorsäure und Schwefelsäure zu entfernen. Es dient hierzu eine Mischung aus 1 Volum einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Baryum und 2 Volum kalt gesättigten Barytwassers. Zur Ausführung der Harnstofftitrirung im Harn versetze man 2 Volume des zu prüfenden Harns (circa 50 ccm)*) mit 1 Volum jener Barytmischung, filtrire nach dem Absetzen und prüfe, ob das Filtrat bei weiterem Zusatze von etwas Barytmischung klar bleibt. Ist letzteres wie gewöhnlich bei menschlichem Harne der Fall, so verwendet man 15 ccm dieses Filtrats, entsprechend 10 ccm des ursprünglichen Harns, zur Titration. Sollte durch Barytmischung dagegen in dem Filtrate noch ein Niederschlag entstehen, so mische man gleiche Volume Harn und Barytlösung und verwende von dem Filtrate dann 20 ccm = 10 ccm des ursprünglichen Harns zur Titration. Zu dieser abgemessenen Menge Harn lässt man alsdann, ohne vorher zu neutralisiren, unter Umschwenken so viel Normal-Quecksilberlösung zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen bei der Berührung mit Natriumbicarbonat (vergl. oben) eine gelbe Färbung zeigt. Erst dann stumpft man in der Mischung die freie Säure mit Sodalösung so weit ab, dass nur noch eine schwach saure Reaction verbleibt, und prüft abermals, ob ein Tropfen der Mischung bei Berührung mit Natriumbicarbonat noch eine gelbe Zone hervorruft. Ist letzteres nicht mehr

*) Ist der zu prüfende Harn eiweisshaltig, so erhitze man 100 bis 200 ccm davon in einem bedeckten Becherglase, nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, so lange im Wasserbade, bis sich alles Eiweiss grobflockig abgeschieden hat. Man lasse alsdann erkalten, filtrire und verwende das Filtrat wie oben erörtert zur Titration.

der Fall, so fügt man vorsichtig noch so viel Normal-Quecksilberlösung zu, als zur Hervorrufung der Endreaction erforderlich ist. Der Procentgehalt des geprüften Harns an Harnstoff ergiebt sich alsdann, indem man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Quecksilberlösung durch 10 dividirt. Waren z. B. zur Ausfällung obiger Harnmengen, welche je 10 ccm des ursprünglichen Harns entsprechen, 19,5 ccm Normal-Quecksilberlösung verbraucht, so enthielt der Harn $\frac{19,5}{10} = 1,95$ Proc. Harnstoff.

Die im Vorstehenden beschriebene Bestimmungsmethode des Harnstoffs im Harn ist jedoch noch mit einigen Fehlern behaftet, die zum Theil durch empirische Correcturen, theils durch entsprechende Modification des Verfahrens beseitigt werden können.

Zunächst giebt diese Bestimmungsmethode nur dann richtige Resultate, wenn das Filtrat der Harnbarytmischung möglichst genau 2 Proc. Harnstoff enthält. Enthält dasselbe mehr als 2 Proc. Harnstoff, so tritt die Endreaction etwas zu früh ein. Dieser Fehler wird beseitigt, indem man eine zweite Titration ausführt und hierbei die Flüssigkeit zuvor entsprechend verdünnt. Zu diesem Zwecke setzt man für je 2 ccm Quecksilberlösung, die bei Anwendung von 15 ccm Harnbarytmischung mehr als 30 ccm zur Titration verbraucht waren *), der Harnbarytmischung 1 ccm Wasser zu.

Enthält die Harnbarytmischung weniger als 2 Proc. Harnstoff, so tritt die Endreaction zu spät ein. Der dadurch entstandene Fehler wird annähernd beseitigt, wenn man für je 5 ccm Quecksilberlösung, welche bei Anwendung von 15 ccm Harnbarytmischung weniger als 30 ccm (bei Anwendung von 20 ccm Harnbarytmischung weniger als 40 ccm) verbraucht werden, 0,1 ccm von dem Gesammtverbrauche abzieht. Waren z. B. auf 15 ccm Harnbarytmischung nur 20 ccm Quecksilberlösung verbraucht worden, so berechnet man die Harnstoffmenge nur aus dem Verbrauche von 20 — 0,2 = 18,8 ccm Quecksilberlösung.

Eine weitere Fehlerquelle liegt bei obiger Harnstoffbestimmungsmethode in dem Chlornatriumgehalte des Harns. Da letzteres sich mit dem salpetersauren Quecksilberoxyde zu Natriumnitrat und Quecksilberchlorid, welches den Harnstoff nicht fällt, umsetzt, so wird in Folge dessen mehr Quecksilbernitratlösung verbraucht werden, als dem Harnstoffgehalte der Flüssigkeit entspricht. Um den hierdurch bedingten Fehler zu vermeiden, verfahre man in folgender Weise:

Man misst zwei Portionen der Harnbarytmischung, jede zu 15 ccm, bezüglich 20 ccm (vergl. oben) ab; in der einen Probe titrirt man den Harnstoff in der gewöhnlichen, im Vorstehenden beschriebenen Weise, die andere Probe säuert man mit Salpetersäure schwach an und lässt von der Normal-Quecksilberlösung nur so viel zufliessen, bis eine bleibende, weissliche Trübung entsteht. Die hierbei verbrauchten, der Menge des Chlornatriums entsprechenden Cubikcentimeter Normal-Quecksilberlösung sind von den bei der Harnstoffbestimmung in der ersten Probe verbrauchten Cubikcentimetern abzuziehen und die Differenz ist auf Harnstoff zu berechnen. Waren z. B. bei der Titration der ersten Probe 32 ccm, bei der der zweiten Probe 2,2 ccm Normal-Quecksilberlösung verbraucht, so ergiebt sich die vorhandene Harnstoffmenge aus 32 — 2,2 = 29,8 ccm Quecksilberlösung als $\frac{29,8}{10} = 2,98$ Proc.

---

*) Bei Anwendung von 20 ccm Harnbarytmischung für je 2 ccm Quecksilberlösung, die mehr als 40 ccm zur Titration verbraucht waren, 1 ccm Wasser.

Das zur Ermittelung der Endreaction benutzte Natriumbicarbonat muss frei von Natriumcarbonat sein, es werde daher eventuell zuvor durch Auswaschen mit wenig kaltem Wasser davon befreit.

Ueber die Bestimmung des Kreatinins im Harne s. S. 583; über die Bestimmung des Traubenzuckers, des Albumins etc. s. dort.

Harnsedimente.

Als Harnsedimente bezeichnet man verschiedene in Wasser schwer- oder unlösliche Stoffe, welche zum Theil direct mit dem Harn entleert, zum Theil beim Erkalten, zum Theil auch erst bei längerem oder kürzerem Stehen gebildet und allmälig aus dem Harne als ein Bodensatz abgeschieden werden. Die aus dem Harne sich absetzenden Niederschläge sind ihrer Natur nach theils organisirt, theils nicht organisirt.

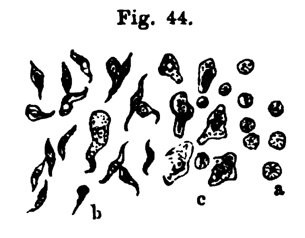
Von organisirten Substanzen finden sich in dem Harne besonders pathologische Gewebebestandtheile, wie Schleim, Epithelien, Harncylinder, Blut, Eiter etc., ferner Pilze und andere niedere Organismen. Die nicht organisirten Harnsedimente setzen sich zusammen aus Harnsäure, harnsauren Salzen, phosphorsaurem und oxalsaurem Calcium und phosphorsaurem Ammonium-Magnesium; seltener enthalten sie Cystin, Xanthin, Leucin und Tyrosin. Die gelbe, rothe oder braune Farbe, welche die Harnsedimente häufig besitzen, ist chemisch vorläufig noch nicht näher charakterisirt worden.

Zur Untersuchung eines Harnsedimentes ist es von Wichtigkeit zu wissen, ob dasselbe in frisch gelassenem Harne entstanden ist, oder ob es erst nach längerem Stehen, vielleicht in Folge einer Zersetzung des betreffenden Harnes gebildet wurde. Auch die Ermittelung der Reaction des fraglichen Harns ist hierbei von Wichtigkeit, da einige Sedimente sich nur bei saurer, andere dagegen bei alkalischer Reaction bilden können. Zur weiteren Prüfung lasse man das Sediment in einem wohlverschlossenen Gefässe absetzen, giesse den überstehenden klaren Harn möglichst ab und untersuche dann zunächst einen Tropfen des suspendirten Bodensatzes unter dem Mikroskope. Dieses Absetzen erfolgt um so schneller, je gröber und specifisch schwerer jene suspendirten Stoffe sind und umgekehrt. Die durch schleimartige Stoffe verursachten sogenannten Harntrübungen setzen sich daher nur sehr langsam zu Boden, wogegen der aus feineren oder gröberen, häufig schon für das unbewaffnete Auge sichtbaren Körnchen bestehende sogenannte Harnsand oder Harngries sich sehr schnell abscheidet.

Schleim und Epithelien. Jeder normale Harn enthält kleine Mengen von Schleim, welcher von dem Harnwege und der Blase abgesondert wird, und sich in der Ruhe als wolkenartig erscheinende Flocken abscheidet. Die schleimigen Sedimente eines normalen Harns erscheinen unter dem Mikroskope, namentlich nach Zusatz von etwas verdünnter Jodtinctur oder von Fuchsinlösung, als runde, granulirte, mehr oder minder zusammenhängende Körperchen (Fig. 44), denen einzelne, verschieden geformte, kernhaltige Epithelialzellen der Harnwege etc. beigemengt sind. Bei allen catarrhalischen Entzündungen der Harnwege nimmt die Schleimabsonderung stark zu, und es enthält alsdann die aus dem Harn sich absetzende Schleimwolke meist wohl erhaltene Epithelialplatten. Die Epithelien zeigen nach Neubauer drei verschiedene Formen:

a) runde, kuglige, mit deutlichem Kerne versehene Zellen, die den Harncanälchen der Niere und den tieferen Lagen der Schleimhaut der Nierenbecken entstammen (Fig. 44a); b) conische und geschwänzte, dem Nierenbecken entstammende Zellen (Fig. 44 b); c) plattenförmige, unregelmässig gestaltete, mit fast centralem Kerne versehene Zellen, die aus der Harnblase oder der Vagina herrühren (Fig. 44 c).

Fig. 44.



Epithelien.

Bestehen die aus dem Harne ausgeschiedenen Flocken nur aus Schleim, so ist das Filtrat frei von Eiweiss, sind den Flocken dagegen Eiter- oder Blutkörperchen beigemengt, so ist der davon abfiltrirte Harn stets eiweisshaltig.

Der in dem Harne gelöste Schleim — das Mucin — scheidet sich beim Beginn der sauren Harngährung oder nach Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure als flockiges Gerinnsel ab. Der in jedem normalen Harne vorkommende Schleimstoff — das Mucin — unterscheidet sich von dem nur im pathologischen Harne befindlichen Eiweiss durch die Unlöslichkeit in überschüssiger Essigsäure und die Löslichkeit der zunächst abgeschiedenen Flocken in Salpetersäure und in anderen, im Ueberschusse zugesetzten Mineralsäuren. Durch Kochen wird die Lösung des Mucins nicht getrübt oder coagulirt, wohl aber auf Zusatz von Alkohol; in den sauren Mucinlösungen bewirkt Ferrocyankalium weder Trübung noch Fällung (weitere Unterschiede vom Eiweiss).

Harn- oder Nierencylinder finden sich in den Harnsedimenten nur bei Erkrankungen der Niere. Dieselben werden nach dem Absetzen des betreffenden Harnes, am besten in Gefässen, die nach unten zu spitz zulaufen, mittelst des Mikroskopes an ihrer eigenthümlichen cylinder- oder schlauchförmigen Gestalt erkannt. Die nachstehenden Abbildungen (nach O. Funke) mögen die verschiedenen Formen illustriren, in denen die Harn- oder Nierencylinder in den Harnsedimenten auftreten. Man hüte sich dieselben zu verwechseln mit Schleimgerinnseln (Fig. 45), die sich zuweilen in saurem Harn

Fig. 45.



Schleimgerinnsel.



Harncylinder.

finden — sogenannten falschen Harncylindern —. In letzteren findet sich meist amorphes harnsaures Natrium, zuweilen auch Harnsäure und oxalsaures Calcium (s. S. 356) eingelagert.

In der Regel ist der Harn, in welchem Harncylinder vorkommen, eiweisshaltig, ferner sind diese Sedimente häufig begleitet von Eiter, Blut, Fetttröpfchen etc.

Eiter. Die im sauer reagirenden Harne pathologisch vorkommenden Eiterkörperchen setzen sich in der Ruhe schnell zu Boden und können alsdann, nachdem der darüberstehende Harn möglichst durch Decantiren davon getrennt ist, leicht der mikroskopischen Prüfung unterworfen werden. Die Eiterkörperchen erscheinen unter dem Mikroskope als blasse, runde, granulirte, meist mit einem deutlich erkennbaren, bald einfachen, bald verschieden gespaltenen und geformten Kerne versehene Zellen (Fig. 46 a). Die Kerne treten besonders hervor, wenn man unter dem Mikroskope einen Tropfen Essigsäure zufliessen lässt (Fig. 46 b). Eiterhaltiger Harn zeigt nach der Filtration stets Eiweissreaction. Vom Schleim, der in den mikroskopischen Formen bisweilen eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Eiter zeigt, unterscheidet sich letzterer durch sein Verhalten gegen Kalihydrat. Uebergiesst man das fragliche, durch Absetzenlassen erhaltene Sediment mit starker Kalilauge oder fügt ein Stückchen festes Aetzkali zu, so verwandelt sich der Eiter in eine gallertartige, schleimige, fest an den Gefässwandungen haftende Masse, die unter dem Mikroskope keine Eiterkörperchen mehr erkennen lässt; Schleim löst sich bei der gleichen Behandlung zu einer dünnen, flockigen Flüssigkeit auf (Donné'sche Eiterprobe).

Fig. 46.

b

a

Eiter.

Im alkalischen Harne, z. B. bei Blasencatarrh etc., wird der Eiter ebenfalls in eine schleimige, gallertartige Masse verwandelt.

Pilze und Infusorien finden sich in jedem Harne, der einige Zeit bei Luftzutritt gestanden hat. Zuweilen, z. B. bei Blasencatarrh, kommen sie auch im frischen Harne vor. Diese Organismen sind meist sehr klein und daher zu ihrer mikroskopischen Untersuchung starke Vergrösserungen erforderlich. Am häufigsten sind punktförmige Monaden oder perlschnurartige, mehr oder minder verzweigte Vibrionen. Pilze treten im Harn meist in Form von ovalen oder rundlichen, bisweilen zu rosenkranzartigen Gebilden vereinigten Zellen auf. Seltener finden sich Pilzmycele in Gestalt von einfachen oder verästelten Fäden.

Fig. 47.

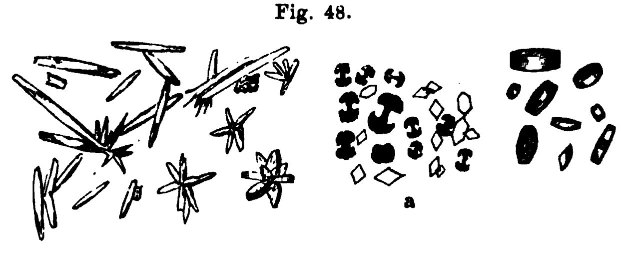
Harnsarcinen.

Die im Harne bisweilen beobachteten Sarcinen bilden würfelförmige, etwas abgerundete Gebilde, die aus 4, 8, 16 und mehr Zellen bestehen (Fig. 47).

Ueber den Nachweis des Blutes im Harn s. dort.

Harnsäure. Die Harnsäure findet sich als Sediment nur in stark saurem Harn, meist begleitet von harnsauren Salzen — Uraten —. Ihre krystallinische Beschaffenheit lässt sich gewöhnlich schon mit blossem Auge erkennen.

Fig. 48.



Verschiedene Formen der Harnsäure.

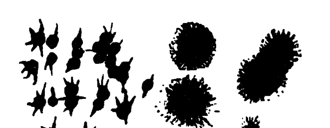
Sie erscheint unter dem Mikroskope in gelben, röthlichen oder braunen vierseitigen Tafeln oder sechsseitigen rhombischen Prismen. In Folge Abrundung der stumpfen Winkel erscheinen die Harnsäurekrystalle auch häufig in spindel-, wetzstein- und fassförmigen Gebilden. Auch die sogenannten Dumb-bell-Formen der Harnsäure (a in Fig. 48) kommen bisweilen in den Harnsedimenten vor. Zur chemischen Erkennung der Harnsäure dient die Murexidreaction (s. S. 586).

Harnsaure Salze, Urate. Die sauren harnsauren Salze des Natriums (Fig. 49), Kaliums und Ammoniums (Fig. 50), seltener des Calciums und Magnesiums, treten in den Sedimenten in Gestalt von mehr oder minder gefärbten amorphen Massen oder krystallinischen Kugeln oder Knollen auf. Das im alkalischen Harn befindliche Ammoniumurat bildet stechapfelartige Kugeln. Beim Erwärmen lösen sich die Urate zum Unterschiede von der Harnsäure leicht auf. Fügt man zu dem betreffenden, urathaltigen Sedimente auf dem Objectglase einen Tropfen Salzsäure und lässt damit 15 bis 30 Minuten stehen, so haben sich nach dieser Zeit die charakteristischen Formen der Harnsäure, besonders tafel- und wetzsteinförmige Krystalle (s. Fig. 48) abgeschieden. Chemisch können die Urate leicht durch die Murexidreaction erkannt werden.

Fig. 49.

Harnsaures Natrium aus einem Harnsedimente.

Fig. 50.



Harnsaures Ammonium aus einem Harnsedimente.

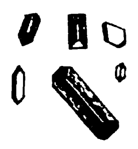
Phosphorsaures Calcium: $Ca^3(PO^4)^2$, scheidet sich aus schwach saurem, neutralem und aus alkalischem Harne als amorphe oder undeutlich krystallinische Massen ab. Aus schwach sauer reagirendem Harne scheidet sich das Calciumphosphat besonders beim Erwärmen in Gestalt von weisslichen Flocken ab. Derselbe löst sich in Essigsäure und liefert mit molybdänsaurer Ammoniumlösung die Phosphorsäurereaction (vergl. I. anorg. Thl. S. 266).

Aus stark sauer reagirendem Harne scheiden sich bisweilen nadelförmige Krystalle von zweibasisch phosphorsaurem Calcium: $Ca^2H^2(PO^4)^2$, ab.

Ueber das oxalsaure Calcium s. S. 355, über das Cystin s. S. 303.

Phosphorsaures Ammonium-Magnesium: $Mg(NH^4)PO^4 + 6H^2O$ (sogenanntes Tripelphosphat), kommt nur im alkalischen Harne vor und zwar in Gestalt von farblosen, stark lichtbrechenden rhombischen Krystallen, die mit der Form der Sargdeckel grosse Aehnlichkeit haben (Fig. 51). Phosphorsaures Magnesium: $Mg^3(PO^4)^2 + xH^2O$, findet sich in rhombischen Tafeln sehr selten nur in alkalischen Harnen, die kein oder doch nur sehr wenig Ammoniak enthalten.

Fig. 51.



Phosphorsaures Ammonium-Magnesium.

Xanthin ist nur ausserordentlich selten im Harne beobachtet. Es bildet wetzsteinartige, mikroskopische Krystalle.

Leucin: $C^6H^{11}(NH^2)O^2$, tritt im Harn besonders bei acuter Leberatrophie und acuter Phosphorvergiftung auf. Es findet sich nur dann als Sediment, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist, im anderen Falle bleibt es in Lösung. Das Leucin der Harnsedimente, ebenso das im Harn gelöste Leucin — nach dem Verdunsten auf dem Objectglase — bildet rundliche, meist gelbliche, concentrisch gestreifte, hier und da mit feinen Spitzen besetzte Kugeln. Häufig erinnert die Form an kugelige Fetttröpfchen, von denen sich das Leucin jedoch durch die Unlöslichkeit in Aether und die Löslichkeit in Ammoniak und verdünnter Kalilauge unterscheidet.

Tyrosin: $C^9H^{11}NO^3$, findet sich neben Leucin im Harne bei acuter Leberatrophie. In dem grünlichgelb gefärbten Sedimente ist es in nadelförmigen Krystallen enthalten, die zu Büscheln, Sternen, Kugeln oder Garben gruppirt sind. In Ammoniak ist dasselbe löslich; seine heisse wässerige Lösung wird durch einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd schön rosenroth bis purpurroth gefärbt; allmälig scheidet sich aus dieser rothen Lösung ein rother Niederschlag ab.

Die chemische Prüfung der Harnsedimente ist in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die der Harnconcretionen.

Harnconcretionen.

Als Harnconcretionen oder Harnconcremente bezeichnet man Ablagerungen fester Stoffe aus dem Harne innerhalb der Harnwege, der Harnblase, dem Harnleiter, der Harnröhre und den Nieren. Je nach der Grösse unterscheidet man Harnsand oder Harngries (bis etwa zur Stecknadelkopfgrösse) und Harnsteine; je nach dem Orte der Bildung Blasensteine und Nierensteine.

Die chemischen Bestandtheile der Harnconcretionen sind im Allgemeinen dieselben wie die der Harnsedimente, nämlich Harnsäure und harnsaure Salze, Xanthin, Cystin, Proteinsubstanzen (Schleim, Faserstoff), Urostealith, oxalsaures, kohlensaures, phosphorsaures Calcium und phosphorsaures Ammonium-Magnesium. Manche Harnconcretionen setzen sich nur aus einem der obigen Stoffe zusammen, andere bestehen aus Gemischen von mehreren derselben und wieder andere enthalten verschiedene Bestandtheile schichtenweise übereinander gelagert. Der Kern dieser geschichteten Harnconcretionen, der häufig über die Entstehung derselben Aufschluss giebt, besteht in den meisten Fällen aus Harnsäure, seltener aus Erdphosphaten und aus Calciumoxalat.

Die aus Harnsäure bestehenden Harnconcretionen sind die häufigsten; ihre Grösse kann eine sehr beträchtliche sein. Sie haben eine ziemliche Härte, meist glatte Oberfläche und sind meist gelb, röthlich oder rothbraun gefärbt. Ihr Bruch ist ein krystallinischer.

Harnsteine aus reinem harnsauren Ammonium sind sehr selten, meist bestehen sie aus einem Gemenge von Harnsäure und harnsaurem Ammonium. Sie sind meist nur klein und mehr oder minder von erdiger Beschaffenheit.

Steine aus Xanthin sind sehr selten. Sie haben eine hellbraune Farbe, besitzen ziemliche Härte und erhalten durch Reiben Wachsglanz.

Steine aus Cystin sind ebenfalls sehr selten. Sie haben blassgelbe Farbe, glatte Oberfläche, krystallinischen, fettglänzenden Bruch und nur eine geringe Härte.

Steine aus Proteinsubstanzen (Schleim, Faserstoff, coagulirtem Blut) sind nur selten beobachtet. Sie sind vollständig amorph, löslich in Kalilauge

und mit leuchtender Flamme, unter Entwickelung eines Geruches nach verbranntem Horn, brennbar.

Steine aus Urostealith sind ebenfalls nur selten. Sie bestehen aus einer fettartigen, in Aether löslichen, mit Aetzalkalien verseifbaren Substanz. Im frischen Zustande sind sie weich und elastisch, getrocknet dagegen hart und spröde. Mit Wasser gekocht werden sie weich, ohne sich jedoch darin zu lösen.

Die aus oxalsaurem Calcium bestehenden Steine sind gewöhnlich rund und von brauner Farbe. Ihre Oberfläche ist meist rauh und warzig — Maulbeersteine —. Zuweilen kommen jedoch auch kleinere, blasser gefärbte Calciumoxalatsteine mit glatter Oberfläche vor — Hanfsamensteine —. Die aus Calciumoxalat bestehenden Steine gehen beim starken Glühen unter geringer Schwärzung in alkalisch reagirendes Calciumoxyd über. Das Calciumoxalat löst sich in Salzsäure und wird durch Ammoniak wieder gefällt. Ueber die weitere Erkennung der Oxalsäure s. S. 351 u. f.

Die aus den Carbonaten und Phosphaten des Calciums, bezüglich des Magnesiums bestehenden Concremente haben eine weisslichgelbe Farbe und eine mehr oder minder erdige, kreidige, bisweilen auch poröse Beschaffenheit. Sie lösen sich in Salzsäure; Ammoniumcarbonat scheidet hieraus die betreffenden Bestandtheile als solche wieder aus.

Zur chemischen Untersuchung werden die grösseren Harnconcretionen mittelst einer feinen Säge in zwei Theile getheilt und die Schnittfläche der einen Hälfte soweit abgeschliffen, dass die einzelnen Schichten gut sichtbar werden. Von jeder Schicht schabt man alsdann mittelst eines Messers eine kleine Menge ab und unterwirft diese hierauf der weiteren Prüfung. Kleinere Concretionen werden vor der Prüfung äusserlich möglichst gereinigt und dann gepulvert. Zu diesem Zwecke erhitzt man zunächst eine kleine Probe auf dem Platinbleche; zeigt sich keine Schwärzung, so ist nur auf anorganische Stoffe: Phosphate und Carbonate des Calciums, Ammonium-Magnesiumphosphat (durch Entwickelung von Ammoniak schon kenntlich) und auf Calciumoxalat zu prüfen; verbrennt die Masse vollständig oder bis auf einen sehr unbedeutenden Rückstand, so kann sie aus Harnsäure, harnsauren Salzen, Xanthin, Cystin, Proteinsubstanzen, Urostealith bestehen. Gemenge aus organischen und anorganischen Bestandtheilen verkohlen unter Zurücklassung eines grösseren oder geringeren unverbrennlichen Rückstandes.

Die Untersuchung der nur aus anorganischen Stoffen und aus Calciumoxalat bestehenden Concretionen geschieht in der gewöhnlichen qualitativen Weise. Die Prüfung der aus organischen oder aus Gemengen von organischen und anorganischen Substanzen zusammengesetzten Concretionen geschieht nach Hoppe-Seiler am einfachsten in folgender Weise:

Die fein zerriebene Substanz wird mit heissem Wasser wiederholt extrahirt und die erzielte Lösung (A) von dem Ungelösten (B) abfiltrirt. Die Lösung (A) kann enthalten harnsaure Salze, Spuren von Harnsäure, etwas schwefelsaures Calcium und etwas Ammonium-Magnesiumphosphat. Diese von Wasser gelösten Stoffe scheiden sich grösstentheils beim Erkalten des etwas eingedampften Auszuges wieder aus. Letzterer werde alsdann, ohne ihn zuvor zu filtriren, mit Salzsäure stark angesäuert und 12 bis 24 Stunden bei Seite gestellt. Das hierdurch Abgeschiedene ist mittelst des Mikroskopes und mittelst der Murexidprobe auf Harnsäure zu prüfen; das Filtrat davon ist dagegen auf Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium, Magnesium und Schwefelsäure zu untersuchen.

Der in Wasser unlösliche Antheil des zu prüfenden Steines (B) wird mit Salzsäure übergossen; auf etwaige Kohlensäureentwickelung ist hierbei zu achten. Es gehen hierdurch in Lösung und sind in dem Filtrate auf dem gewöhnlichen qualitativen Wege nachzuweisen: Ammonium, Calcium, Magnesium, Eisen, Phosphorsäure, Oxalsäure, Cystin (vergl. S. 303) und Spuren von Eiweisskörpern. Ungelöst bleiben hierbei: Harnsäure, Xanthin (vergl. S. 585 u. 589), Schleim, Proteinsubstanzen, Urostealith (s. oben). Xanthin und Harnsäure sind eventuell durch Salzsäure zu trennen (s. S. 589).

---

r. Kohlehydrate.

(Kohlenhydrate, Kohlenstoffhydrate.)

Als Kohlehydrate bezeichnet man eine Gruppe organischer Verbindungen, welche entweder sechs Atome oder ein ganzzahliges Vielfaches von sechs Atomen Kohlenstoff enthalten und in denen das Verhältniss der vorhandenen Wasserstoffatome zu den Sauerstoffatomen dasselbe ist wie im Wasser. Ihre Zusammensetzung entspricht daher der allgemeinen Formel $C^x H^{2n} O^n$ oder $C^x(H^2O)^n$.

Die Kohlehydrate kommen hauptsächlich im Pflanzenreiche vor, doch finden sich auch einige im Thierkörper. Sie gehören zu den physiologisch wichtigsten Körpern, indem sie einestheils den hauptsächlichsten Bestandtheil der organischen Stoffe des Pflanzenorganismus ausmachen, anderentheils sie in der Mehrzahl als Nahrungsmittel für Menschen und Thiere von hohem Werthe sind.

Die Kohlehydrate sind meist feste, theils krystallisirte, theils amorphe, theils histologisch organisirte Körper. Die in Wasser löslichen Verbindungen sind grösstentheils optisch activ; sie lenken den polarisirten Lichtstrahl bald nach rechts, bald nach links. In Folge ihrer Nichtflüchtigkeit zerfallen sie bei stärkerem Erhitzen und bei der trocknen Destillation unter Abscheidung von Kohle in Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst sie unter Zersetzung auf; bei längerer Berührung, besonders in der Wärme, findet Verkohlung statt. Verdünnte Schwefelsäure führt bei längerem Kochen die Kohlehydrate in Traubenzucker oder andere dem Traubenzucker nahestehende Zuckerarten über. Concentrirte Salpetersäure bildet mehr oder minder explosive Nitrate, die gewöhnlich, fälschlicher Weise, als Nitroverbindungen bezeichnet werden. Verdünnte Salpetersäure wirkt oxydirend auf die Kohlehydrate ein; je nach der Natur derselben entstehen hierbei als Oxydationsproducte Zuckersäure, Schleimsäure, Weinsäure, Traubensäure und als Endproduct besonders Oxalsäure. Letztere Säure wird auch in reichlicher Menge gebildet, wenn man die Kohlehydrate mit Aetzkali erhitzt.

Obschon bisher kein Vertreter der Kohlehydrate synthetisch dargestellt ist, so fehlt es doch nicht an Anhaltspunkten, welche dieselben

als Abkömmlinge der sechsatomigen Alkohole $C^6H^8(OH)^6$ charakterisiren. Einige Kohlehydrate besitzen gleichzeitig den Charakter eines Aldehyds. Unter sich stehen sie in innigem Zusammenhange, indem sie sämmtlich, wie bereits erwähnt, durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker oder eine dem Traubenzucker verwandte Zuckerart übergeführt werden. Da andererseits der Traubenzucker durch nascirenden Wasserstoff in Mannit: $C^6H^8(OH)^6$, verwandelt wird, so muss auch die Mehrzahl der Kohlehydrate zu diesem in naher Beziehung stehen.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach zerfallen die Kohlehydrate in drei Gruppen: 1) die Gruppe des Traubenzuckers: $C^6H^{12}O^6$, 2) die Gruppe des Rohrzuckers: $C^{12}H^{22}O^{11}$, und 3) die Gruppe der Cellulose: $C^6H^{10}O^5$. Zu dieser Gruppe zählen:

1. Gruppe $C^6H^{12}O^6$.	2. Gruppe $C^{12}H^{22}O^{11}$.	3. Gruppe $C^6H^{10}O^5$.
+ Traubenzucker,	+ Rohrzucker,	Cellulose,
— Fruchtzucker,	+ Milchzucker,	+ Stärke,
+ Lactose,	+ Maltose,	+ Dextrin,
— Sorbin,	+ Melitose,	— Gummi,
+ Eucalin,	+ Melizitose,	— Inulin,
O Inosit,	+ Mycose oder Trehalose,	O Lichenin,
Scyllit,	O Synanthrose.	+ Glycogen,
Dambose,		Paraamylum,
Borneodambose,		Tunicin.
O Mannitose.		

Die Vorzeichen + (rechts), — (links), O (inactiv) drücken das optische Verhalten aus.

Die der Traubenzuckergruppe $C^6H^{12}O^6$ angehörenden Kohlehydrate sind wahrscheinlich die Aldehyde der sechsatomigen Alkohole $C^6H^8(OH)^6$, gebildet durch Umwandlung einer Gruppe $CH^2.OH$ in COH. Sie enthalten noch fünf Hydroxyle, tragen somit den Charakter fünfatomiger Alkohole. Einige derselben werden durch nascirenden Wasserstoff, in Folge Ueberführung der Aldehydgruppe: COH, in die primäre Alkoholgruppe: $CH^2.OH$, in sechsatomige Alkohole: $C^6H^8(OH)^6$, verwandelt.

Die der Rohrzuckergruppe $C^{12}H^{22}O^{11}$ angehörenden Kohlehydrate sind als anhydridartige Verbindungen der der Traubenzuckergruppe angehörenden Zuckerarten zu betrachten, entstanden durch Vereinigung zweier Molecüle $C^6H^{12}O^6$ unter Austritt eines Molecüls H^2O. Sie enthalten acht Hydroxylgruppen, tragen somit den Charakter achtatomiger Alkohole.

Die der Cellulosegruppe angehörenden Verbindungen haben die empirische Formel $C^6H^{10}O^5$ oder richtiger wohl $(C^6H^{10}O^5)^n$. Sie sind vielleicht entstanden durch Austritt eines Molecüls Wasser aus den Verbindungen der Rohrzucker- oder der Traubenzuckergruppe.

Die den Formeln $C^6H^{10}O^5$ und $C^{12}H^{22}O^{11}$ entsprechenden Kohlehydrate können somit als die Anhydride der nach der Formel $C^6H^{12}O^6$

zusammengesetzten Körper angesehen werden. Ist es auch bisher noch nicht gelungen, Verbindungen der Formel $C^6H^{12}O^6$ durch Wasserentziehung in jene Anhydride zu verwandeln, so gehen letztere doch umgekehrt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Fermenten, durch Aufnahme von Wasser, leicht in Kohlehydrate der Formel $C^6H^{12}O^6$ über:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6$$
$$C^6H^{10}O^5 + H^2O = C^6H^{12}O^6.$$

Nach ihren physikalischen Eigenschaften theilt man die Kohlehydrate ein in: a) Cellulose, b) Stärkearten, c) Gummiarten und d) Zuckerarten. Letztere Eintheilungsweise ist den nachstehenden Erörterungen zu Grunde gelegt.

a. Cellulose: $(C^6H^{10}O^5)^n$.

Die Cellulose findet sich im mehr oder minder reinen Zustande in allen Theilen der Pflanze, indem sie den wesentlichsten Bestandtheil aller Zellwandungen ausmacht. Diese die Zellmembran bildende Cellulose ist bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften bei allen Pflanzen und bei allen Pflanzentheilen derselbe Körper. Die Abweichungen, welche die Cellulose verschiedener Pflanzen und verschiedener Pflanzentheile scheinbar in chemischer und physikalischer Beziehung zeigt, ist zurückzuführen einestheils auf ungleiche Aggregationszustände in Folge verschiedener Dichtigkeit, anderentheils auf eingelagerte und übergelagerte, häufig nur sehr schwierig oder gar nicht zu entfernende, fremde Stoffe, die sogenannten incrustirenden Substanzen. In einem solchen scheinbar veränderten Zustande befindet sich z. B. die die Hauptmasse des Holzes und der holzigen Pflanzentheile ausmachende Holzsubstanz, das Lignin oder Xylon. Obschon man dieselbe früher als einen besonderen, der Cellulose nur verwandten Körper ansah, so dürfte sie doch nichts Anderes sein als Cellulose, die sich in einem dichten Aggregationszustande befindet und die incrustirt ist von organischen und anorganischen Stoffen, die sich nach und nach aus dem Zellsafte in fester Form ausgeschieden haben.

Im ziemlich reinen Zustande findet sich die Cellulose in den jüngeren Pflanzentheilen, besonders in der Baumwolle, im Hollundermark, in der zubereiteten Flachsfaser, im schwedischen Filtrirpapier etc.

Zur Darstellung reiner Cellulose wird am besten Baumwolle oder ungeleimtes Papier einer nach einander folgenden Behandlung mit verdünnter Salzsäure, Flusssäure, Chlorwasser, dann mit verdünnten Aetzalkalien und schliesslich mit Wasser, Alkohol und Aether unterworfen.

Eigenschaften. Die reine Cellulose ist ein weisser, amorpher, etwas durchscheinender Körper, der unter dem Mikroskope noch die organisirte Structur des Pflanzengewebes zeigt, woraus sie dargestellt

wurde. Ihr specif. Gewicht beträgt 1,4. In Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Aetzalkalien ist sie vollkommen unlöslich. Ohne tiefer greifende Veränderung löst sich die Cellulose in einer wässerigen, concentrirten Lösung von Kupferoxydammoniak, bereitet durch Lösen von basisch kohlensaurem Kupfer oder von Kupferhydroxyd in Aetzammoniak. — Auf Zusatz von viel Wasser, von Salzlösungen oder von Säuren scheidet sie sich aus jener Lösung chemisch unverändert in Flocken wieder ab.

Die Cellulose ist nicht flüchtig; bei der trocknen Destillation bilden sich neben Kohle flüchtige Producte verschiedenartiger Natur (vergl. S. 132). An der Luft erhitzt, verbrennt sie mit leuchtender Flamme. Im trocknen Zustande ist die Cellulose an der Luft unveränderlich, im feuchten, namentlich unreinen Zustande, erleidet sie eine langsame Zersetzung.

Schwefelsäure wirkt je nach der Concentration und je nach der Dauer der Berührung verschieden auf Cellulose ein. Wird Cellulose mit kalter concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so quillt sie in Folge der Bildung eines stärkeartigen Körpers — Amyloid — zu einer kleisterartigen Masse auf. Giesst man, sobald Alles in einen gleichförmigen Kleister verwandelt ist, die Masse in viel Wasser, so scheiden sich farblose Flocken eines nach der Formel $C^6H^{10}O^5$ zusammengesetzten Körpers ab, welcher durch Jodlösung blau gefärbt wird. Man hat diesen Körper daher als Amyloid bezeichnet. Auf der oberflächlichen Bildung von Amyloid beruht die Herstellung des Pergamentpapieres.

Zur Darstellung des Pergamentpapieres oder des vegetabilischen Pergaments, Pergamentans oder Papyrins wird Papier 5 bis 20 Secunden lang in ein erkaltetes Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure (1000 g) und $1/_4$ Vol. Wasser (125 g) eingetaucht, darauf sofort wiederholt mit viel Wasser und schliesslich mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit gewaschen. Durch die kurze Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure wird das Papier an der Oberfläche in kleisterartiges Amyloid verwandelt, welches die Poren des Papieres verklebt und ihm hierdurch eine grössere Festigkeit, Dichtigkeit und Widerstandsfähigkeit verleiht.

Das Pergamentpapier ist somit eine mit Amyloid durchsetzte Cellulose. In Wasser gelegt, wird es weich, ohne dabei aufzuquellen oder an Festigkeit zu verlieren. Wegen dieser Eigenschaft findet es an Stelle thierischer Blase vielfache praktische Verwendung.

Bei längerem Verweilen in concentrirter Schwefelsäure löst sich die Cellulose allmälig vollständig auf, unter Bildung von Dextrin, welches beim Kochen der zuvor mit Wasser verdünnten sauren Flüssigkeit schliesslich in Traubenzucker übergeht. Letztere Verbindung entsteht ebenfalls, wenn Cellulose längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird.

Starke Salpetersäure führt bei kurzer Dauer der Einwirkung die Cellulose in Cellulose-Nitrate oder sogenannte Nitrocellulosen über, indem hierbei ein oder mehrere Hydroxylwasserstoffatome durch

NO^2 ersetzt werden. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser, zur Gruppe der zusammengesetzten Aether gehörenden Verbindungen ist eine verschiedene, je nach der Concentration der Salpetersäure, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur, welche während derselben obwalten (s. unten). Als Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose resultirt Oxalsäure.

Wird die Cellulose mit Kalihydrat und wenig Wasser auf 220° C. erhitzt, so entstehen die Kaliumsalze der Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. Bei Anwendung eines Gemisches von Kalihydrat und Natronhydrat wird gleichfalls Oxalsäure in grosser Menge gebildet (vergl. S. 350).

Anwendung. Die Cellulose findet Anwendung theils in unserer Pflanzennahrung, theils in Gestalt von Geweben aus Baumwolle, Leinen, Hanf, sowie als Watte, als Papier und in unreinerem und compacterem Zustande als Holz. Sie dient ferner zur Herstellung von Verbandwatten, von Schiessbaumwolle, Collodiumwolle etc.

Erkennung. Die Pflanzenfaser unterscheidet sich von der Thierfaser einestheils durch ihre Unlöslichkeit in verdünnter Kalilauge, anderentheils durch ihr Verhalten gegen Pikrinsäure und gegen Fuchsinlösung. Kocht man ein Gemenge beider Fasern mit 8procentiger Kalilauge, so löst sich Wolle und Seide leicht auf, während die Pflanzenfaser hierdurch nur wenig angegriffen wird. Durch Digestion mit Pikrinsäurelösung wird nur die thierische Faser (Wolle, Seide) dauernd intensiv gelb gefärbt, wogegen Fasern pflanzlichen Ursprungs hierdurch nicht gefärbt und daher durch Waschen mit Wasser von anhaftender Pikrinsäure sofort wieder befreit werden. Alkoholische Fuchsinlösung färbt die thierische Faser intensiv roth, Pflanzenfaser (nach dem Auswaschen mit heissem Wasser) dagegen wenig oder gar nicht.

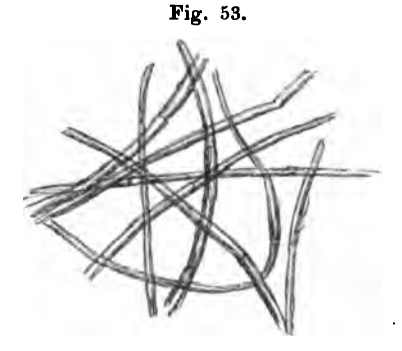
Am sichersten und einfachsten lassen sich Pflanzen- und Thierfaser einestheils, und Baumwollen- und Leinenfaser anderentheils durch das Mikroskop von einander unterscheiden. Die Baumwolle erscheint bei 300facher Vergrösserung als breite, flache, bandförmige, meist schraubenförmig oder korkzieherartig gewundene Cylinder, mit einem weiten, hohlen Canale (Fig. 52); die Leinenfaser als walzenförmige, niemals platte, nicht gewundene, sondern gerade Röhrchen mit engem, hohlen Canale und ziemlich dicken Wandungen (Fig. 53). Die Wollfaser des Schafes ist die dickste aller Fasern; sie erscheint unter dem Mikroskope als runde, mit dachziegelförmig angeordneten Oberhautschuppen versehene Röhrchen (Fig. 54). Der Seidenfaden ist die dünnste aller Fasern; sie erscheinen vollkommen rund und glatt, ohne Innenhöhle (Fig. 55); sie zeichnen sich durch einen starken Glanz aus. Im ungeschälten Zustande hängt der Seidenfaser eine kleine Menge fremdartiger, an beiden Seiten derselben einen schmalen Rand bildender Substanz an.

Um ein Gewebe mikroskopisch zu prüfen, befreie man es zunächst durch Auskochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure von Appretur etc., zerzupfe es alsdann und betrachte schliesslich die mit Wasser befeuchtete und mit einem Deckgläschen plattgedrückte Faser bei 300facher Vergrösserung unter dem Mikroskope.

Fig. 52.

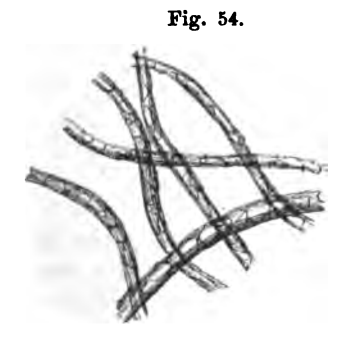
Baumwolle, 300fache Vergr.

Fig. 53.



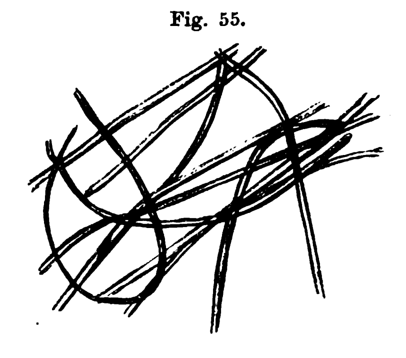
Leinenfaser, 300fache Vergr.

Fig. 54.



Wolle, 300fache Vergr.

Fig. 55.



Seide, 300fache Vergr.

Um die Cellulose, bezüglich die Zellsubstanz in pflanzlichen Nahrungsmitteln quantitativ zu bestimmen, kocht man nach Henneberg und Stohmann eine Durchschnittsprobe von 3 g der gut zerkleinerten, lufttrocknen Substanz mit 200 ccm einer 1,25procentigen Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde lang, lässt absetzen, decantirt und kocht den Rückstand in der gleichen Weise noch zweimal mit 200 ccm Wasser aus. Die durch Decantiren getrennten Flüssigkeiten lässt man in Cylindern sich vollständig absetzen und giebt nach abermaliger, möglichst vollständiger Decantation die noch abgeschiedenen Cellulosetheilchen in das Gefäss mit der zu untersuchenden Substanz zurück. Die rückständige Masse ist hierauf $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit 200 ccm 1,25-procentiger Kalilauge zu kochen, abermals wie oben erörtert zu decantiren und der Rückstand noch zweimal mit je 200 ccm Wasser auszukochen. Die schliesslich verbleibende Masse ist alsdann auf einem gewogenen Filter zu sammeln, mit heissem Wasser, hierauf mit Alkohol und zuletzt mit Aether auszuwaschen,

bei 100° bis zum constanten Gewichte zu trocknen und zu wägen. Hierauf bestimme man durch Einäschern den Aschengehalt der auf diese Weise ermittelten Cellulosenmenge und bringe ersteren davon in Abzug.

Salpetersäure-Cellulosen.

Wie bereits S. 607 erwähnt, erleidet die Cellulose bei der Einwirkung von starker Salpetersäure eine Veränderung, indem in derselben ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Gruppe NO^2 ersetzt werden. Die hierdurch entstehenden Verbindungen, welche gewöhnlich als **Nitrocellulosen** bezeichnet werden, sind ihrer Natur nach als zusammengesetzte Aether der Salpetersäure und **nicht** als wirkliche Nitroverbindungen zu betrachten; das im Nachstehenden erörterte Verhalten dieser Verbindungen gegen Agentien lehrt, dass die Gruppe NO^2 nicht wie in den Nitroverbindungen durch das Stickstoffatom mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht, sondern dass sie nur durch ein Sauerstoffatom: $-O.NO^2$, an Kohlenstoff gebunden ist (vergl. S. 451).

Von den bis jetzt bekannten Salpetersäure-Cellulosen: $C^6H^7(NO^2)^3O^5$, $C^{12}H^{15}(NO^2)^5O^{10}$, $C^6H^8(NO^2)^2O^5$, $C^{12}H^{17}(NO^2)^3O^{10}$, $C^6H^9(NO^2)O^5$, mögen im Nachstehenden die wichtigsten eine Erörterung finden.

Trinitrocellulose: $C^6H^7(NO^2)^3O^5$.

Syn.: Pyroxilinum, Pyroxylin, Schiessbaumwolle.

Geschichtliches. Im Jahre 1838 zeigte **Pelouze**, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Baumwolle, Papier etc. eine explosive Substanz gebildet werde, die er für identisch hielt mit dem **Xyloidin**, welches unter den gleichen Bedingungen von **Braconnot** bereits im Jahre 1833 aus Stärke gewonnen wurde. **Schönbein** versuchte (1846) das von ihm aus Baumwolle dargestellte Product unter dem Namen „**Schiessbaumwolle**“ technisch zu verwerthen. Die von ihm geheim gehaltene Bereitungsweise wurde alsbald von **Böttger** ermittelt, jedoch erst von **Otto** und von **W. Knop** veröffentlicht.

Darstellung. Zur Darstellung der Schiessbaumwolle ist es erforderlich, dass ein Gemisch von concentrirtester Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose einwirke. Zu diesem Zwecke trage man in ein auf 10° C. abgekühltes Gemenge von 3 Vol. concentrirter reiner Schwefelsäure (specif. Gew. 1,840) und 1 Vol. Salpetersäure (specif. Gew. 1,5) soviel entfetteter und bei 100° getrockneter Baumwolle ein, als sich bequem und vollständig in das Säuregemisch eintragen lässt. Nach 24 stündiger Einwirkung der Säure und öfterem Umrühren der Masse wird alsdann die gebildete Schiessbaumwolle herausgenommen, ausgedrückt, in viel kaltes Wasser geworfen und rasch ausgewaschen. Um die letzten Mengen von anhaftender Säure zu entfernen, ist das Auswaschen mehrere Tage lang mit häufig gewechseltem Wasser fortzusetzen und

schliesslich sogar mit heissem Wasser zu bewirken. Die ausgepresste Schiessbaumwolle werde schliesslich bei mässiger Temperatur getrocknet.

100 Thle. Baumwolle liefern 175 bis 180 Thle. Schiessbaumwolle.

Die nach obigen Angaben bereitete Schiessbaumwolle besteht im Wesentlichen aus Trinitrocellulose: $C^6H^7(NO^2)^3O^5$, der kleine Mengen von Dinitrocellulose, $C^6H^8(NO^2)^2O^5$, und von Pentanitrodicellulose: $C^{12}H^{15}(NO^2)^5O^{10}$, beigemengt sind. Letztere beiden Verbindungen, die etwa 1,2 bis 5,8 Proc. der Gesammtmenge betragen, lassen sich durch längere Digestion der getrockneten Schiessbaumwolle mit einem Gemische aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol extrahiren.

Eigenschaften. Die Schiessbaumwolle besitzt das Ansehen der Baumwolle, aus der sie bereitet wurde. Meist besitzt sie bezüglich der Farbe einen schwachen Stich ins Gelbliche; ferner fühlt sie sich auch etwas härter an, als gewöhnliche Baumwolle. Beim Reiben wird sie stark elektrisch. Die Schiessbaumwolle (Trinitrocellulose) ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aether-Alkohol, Chloroform, Methylalkohol, Essigäther und Essigsäure, sowie in verdünnten Mineralsäuren und Aetzalkalien. In Aceton quillt sie stark auf zu einer durchsichtigen Gallerte, welche bei einem grossen Ueberschusse von Aceton allmälig in Lösung geht.

Vor den anderen Nitrocellulosen zeichnet sich die Schiessbaumwolle (Trinitrocellulose) durch leichte Entzündlichkeit und starke Explosivität aus. Sie explodirt bereits durch Schlag und Druck. Beim Erhitzen findet bei 160 bis 170° Verpuffung statt. Angezündet, verbrennt sie ohne jede Detonation. Die bei der Verpuffung der Schiessbaumwolle gebildeten Gase bestehen aus einem Gemenge von Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Wasserdampf, Stickstoff, Stickoxyd und Sumpfgas, und zwar liefert 1 g Schiessbaumwolle etwa 700 ccm Gas — 1 g Schiesspulver liefert etwa 200 ccm Gas; 1 g Nitroglycerin dagegen etwa 6500 ccm Gas —.

Reine Schiessbaumwolle erleidet erst bei tagelangem Erhitzen auf 100° unter Abgabe einer geringen Menge von Salpetersäure und Untersalpetersäure eine Gelbfärbung. Schiessbaumwolle, die noch eine Spur freier Säure enthält, erleidet schon bei einstündigem Erhitzen auf 100°, ja sogar häufig schon bei längerer Aufbewahrung bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Schiessbaumwolle allmälig auf; der Stickstoff der NO^2-Gruppen wird hierbei nahezu vollständig als Salpetersäure abgegeben, während an ihrer Stelle Reste der Schwefelsäure, unter Bildung von Celluloseschwefelsäure, eintreten. Durch Behandeln mit einem erwärmten Gemische von Salpeter-Schwefelsäure geht die Trinitrocellulose in ein stickstoffärmeres, in Aether-Alkohol lösliches Product über.

Aetzalkalien entziehen der Schiessbaumwolle mit Leichtigkeit wechselnde Mengen von Salpetersäure, welche sich in Gestalt von Nitraten,

denen kleine Mengen von Nitriten beigemengt sind, abscheidet. Gegen Eisenvitriol- und gegen Eisenchlorürlösung verhält sich die Schiessbaumwolle wie ein salpetersaures Salz, indem unter Bildung von Eisenoxydsalz und Entwickelung von Stickoxyd Cellulose regenerirt wird. Die Rückbildung von Cellulose findet auch statt, wenn die Schiessbaumwolle mit Eisen und Essigsäure, mit Schwefelammonium, mit Kaliumsulfhydrat, mit Zinnoxydulnatrium und mit anderen reducirenden Agentien behandelt wird.

Das Verhalten der Schiessbaumwolle gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Aetzalkalien, gegen Eisenvitriol, sowie gegen reducirende Agentien beweist, dass dieselbe, ebenso wie die übrigen, das gleiche Verhalten zeigenden sogenannten Nitrocellulosen, als ätherartige Verbindungen der Salpetersäure und nicht als eigentliche Nitrokörper aufzufassen sind.

Die Schiessbaumwolle findet, namentlich in stark comprimirtem Zustande, an Stelle von Schiesspulver, besonders für artilleristische Zwecke Verwendung, wie z. B. zum Sprengen von Minen, zu submarinen Sprengungen (Torpedos) etc. In der Waffentechnik hat die Schiessbaumwolle, wegen der bei der Verpuffung sich bildenden sauren, die Geschützwandungen angreifenden Dämpfe, sowie wegen verschiedener anderer Unbequemlichkeiten, bisher nicht vermocht sich einzubürgern.

Dinitrocellulose: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$.

Collodiumwolle.

Geschichtliches. Die Löslichkeit gewisser Nitrocellulosen in Aether-Alkohol wurde zuerst von Ménard und Floris Domonte in Paris im Jahre 1846 beobachtet; Maynard und Bigelow führten die hierdurch erzielte Lösung unter dem Namen „Collodium" in den Arzneischatz ein.

Ein im Wesentlichen aus Dinitrocellulose bestehendes, in Aether-Alkohol lösliches Product wird gebildet, wenn auf Cellulose eine etwas erwärmte, nur mässig concentrirte Salpetersäure enthaltende Salpeter-Schwefelsäure einwirkt, oder wenn ein 50° C. warmes Gemisch aus Kalisalpeter und concentrirter Schwefelsäure mit Cellulose in Reaction tritt.

Darstellung. 1 Thl. durch Auskochen mit verdünnter Soda- oder Pottaschelösung und sorgfältiges Auswaschen entfetteter und dann bei 100° getrockneter Baumwolle werde mittelst eines Porcellanspatels in ein auf 50° C. erkaltetes, in einem irdenen Topfe befindliches Gemisch aus 36 Thln. englischer Schwefelsäure (specif. Gew. 1,833) und 20 Thln. salpetersauren Kaliums eingetragen und hierauf das innige Gemisch unter zeitweiligem Umrühren gut bedeckt 24 Stunden bei 28 bis 30° C. bei Seite gestellt. Alsdann schütte man die gesammte Masse in eine grössere Menge kalten Wassers, wasche sie unter häufiger Erneuerung des Waschwassers, zuletzt mit heissem Wasser sorgfältig bis zur vollkommen neutralen Reaction aus und digerire die möglichst

ausgedrückte Collodiumwolle schliesslich 12 Stunden lang mit so viel Alkohol, dass sie davon bedeckt ist. Die abermals ausgedrückte Collodiumwolle werde endlich bei mässiger Temperatur getrocknet.

Während des Eintragens der Baumwolle trage man dafür Sorge, dass sich das Gemisch nicht wesentlich über 50° C. erhitze und in Folge dessen rothe Dämpfe von Untersalpetersäure entwickeln. Findet letzteres statt, so drücke man die Partien Baumwolle, an welchen sich die Entwickelung zeigt, mittelst des Spatels nieder und kühle, wenn nöthig, das betreffende Gefäss durch kaltes Wasser ab.

100 Thle. Baumwolle liefern hierbei etwa 150 Thle. Collodiumwolle.

Eigenschaften. Die nach obiger Vorschrift bereitete Collodiumwolle besteht im Wesentlichen aus Dinitrocellulose: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$, der kleine Mengen von Trinitrodicellulose: $C^{12}H^{17}(NO^2)^3O^{10}$, beigemengt sind. Die Collodiumwolle ist in ihren Eigenschaften der Schiessbaumwolle sehr ähnlich, sie ist jedoch weniger explosiv und brennt langsamer ab als jene. In Wasser, reinem Aether und reinem Alkohol ist sie unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in Aether-Alkohol, Methyl-Alkohol und Essigäther.

Durch Behandlung mit concentrirter Salpeter-Schwefelsäure geht die Collodiumwolle in Schiessbaumwolle über.

Die Collodiumwolle dient besonders zur Herstellung des in der Chirurgie und noch mehr in der Photographie angewendeten Collodiums. In der neueren Zeit findet sie auch Verwendung zur Herstellung elastischer, hornartiger, als Celluloid bezeichneter Massen.

Zur Darstellung des zu Schmuck- und Ziergegenständen benutzten Celluloids löst man 50 Thle. Collodiumwolle in einer Auflösung von 25 Thln. Kampher in 100 Thln. Aether und behandelt die eventuell mit Farbstoffen versetzte Masse so lange zwischen Walzen, bis sie vollkommen plastisch geworden ist. Die auf diese Weise erhaltenen plattenförmigen Massen lässt man hierauf so lange an der Luft liegen, bis sie hart und polirbar und hierdurch zur weiteren Verarbeitung geeignet werden.

Collodium.

Wie bereits oben erwähnt, bezeichnet man als Collodium eine Lösung von Collodiumwolle in Aether-Alkohol. Das Mengenverhältniss, welches hierbei zur Anwendung gelangt, ist ein sehr verschiedenes. Nach der *Pharm. germ.* wird 1 Thl. trockner Collodiumwolle in einem Gemische von 18 Thln. Aether und 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. gelöst und die hierbei erzielte Lösung, nach dem Absetzen, von der geringen Menge des gebildeten Bodensatzes abgegossen. Die hierdurch gewonnene Lösung bildet eine opalisirende, schleimige Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine zähe, durchsichtige Haut zurücklässt. Die Zähigkeit letzterer Haut ist sehr abhängig von der Natur des Lösungsmittels — eine Lösung der Collodiumwolle in Essigäther liefert z. B. kein für chirurgische Zwecke brauchbares Collodium —.

Auch bei Anwendung von Aether-Alkohol ist das Mischungsverhältniss beider Flüssigkeiten und die Concentration des Alkohols nicht ohne Einfluss auf die Beschaffenheit der Collodiumhaut.

Das Collodium mischt sich mit alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten, sowie mit Ricinusöl, Canadabalsam etc., so dass man durch gewisse Zusätze seine Eigenschaften mehr oder minder modificiren kann. Solche Präparate sind z. B. das blasenziehende *Collodium cantharidatum*, zu dessen Herstellung ein Aether dient, mit dem zuvor spanische Fliegen extrahirt wurden; ferner das *Collodium elasticum*, welches durch Mischen von 50 Thln. gewöhnlichen Collodiums mit 1 Thl. Ricinusöl bereitet wird.

Durch Schütteln mit Wasser scheidet sich die Collodiumwolle aus dem Collodium wieder aus.

Prüfung. Das arzneilich verwendete Collodium bildet eine syrupförmige, farblose, nur schwach opalisirende Flüssigkeit, welche beim Verdunsten eine zähe, durchsichtige Haut hinterlässt.

Das Collodium werde in sorgfältig verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Anwendung. In der Chirurgie dient das Collodium um Wundflächen luftdicht durch eine Haut von Nitrocellulose abzuschliessen, in der Photographie zur Fixirung der Bilder (vergl. I. anorg. Thl., S. 822). Das Collodium wird ferner verwendet, um Holz, Papier, Gewebe etc. annähernd luft- und wasserdicht zu machen, um Pillen mit einem Ueberzuge zu bekleiden, um dünnwandige Luftballons — Collodiumballons — zu fertigen etc.

Mononitrocellulose: $C^6H^9(NO^2)O^5$, entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge oder von Ammoniak auf Schiessbaumwolle und Collodiumwolle, sowie bei der Einwirkung von sehr verdünnter, heisser Salpeter-Schwefelsäure auf Cellulose. Die Mononitrocellulose bildet je nach der Bereitung ein gelbliches, in absolutem Alkohol und in Aether-Alkohol lösliches Gummi oder ein flockiges Pulver, welches nur schwer entzündlich ist.

Tunicin oder Thiercellulose wird ein der Cellulose isomerer und ihr sehr ähnlicher Stoff genannt, welcher sich in dem Mantel der Ascidien und Tunicaten befindet.

b. Stärke: $(C^6H^{10}O^5)^n + xH^2O$.

(Amylum.)

Die Stärke kommt im Pflanzenreiche in sehr grosser Verbreitung vor, und zwar stets eingelagert in Gestalt mikroskopischer, eigenthümlich geschichteter Körnchen in den Zellen chlorophyllhaltiger Pflanzen. Mit Ausnahme einiger Kryptogamenfamilien findet sich die Stärke in mehr oder minder reichlicher Menge im gesammten Pflanzenreiche. Die Pflanzenorgane, in denen sich die Stärke in grösserer Menge abgelagert findet, sind sehr verschiedener Natur: sie kommt vor in Wurzeln und Knollen (z. B. in den Wurzelstöcken von *Maranta arundinacea* und in

den Knollen von *Jatropha Manihot*, in den Kartoffelknollen etc.), in Samen und Früchten (z. B. der Getreidearten, der Kastanien etc.), sowie auch im Innern des Stammes (z. B. im Marke der Palmen).

Die Gewinnung der Stärke geschieht im Allgemeinen in der Weise, dass man die einzelnen Zellen der betreffenden Pflanzentheile möglichst zerreisst, das darin befindliche Stärkemehl mit Wasser auswäscht, die hierbei resultirende milchige Flüssigkeit durch ein feines Sieb colirt und den allmälig sich abscheidenden compacten Bodensatz durch Schlämmen von den noch anhaftenden Unreinigkeiten befreit. Ueber die Einzelheiten der Darstellung der verschiedenen Stärkesorten s. dort.

Die Stärke bildet ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver von etwa 1,5 specif. Gewicht. Im lufttrocknen Zustande entspricht ihre Zusammensetzung meist der Formel $C^6H^{10}O^5 + 1\frac{1}{2}H^2O$. Ueber Schwefelsäure verliert die Stärke ihren Wassergehalt nur langsam, rasch und vollständig dagegen bei 100 bis 110° C. Beim Liegen an der Luft nimmt die entwässerte Stärke das verlorene Wasser wieder auf. Es reiht sich daher die Stärke in dieser Beziehung, trotz ihrer organisirten Structur, den Krystallwasser enthaltenden, krystallisirbaren Körpern an. Durch anhaltendes Erhitzen auf 100° geht die Stärke in lösliche Stärke über (s. unten), bei 200° C. verwandelt sie sich in Dextrin.

Unter dem Mikroskope erscheint die Stärke in Gestalt von Körnern verschiedener Grösse, deren Form annähernd einer Kugel oder einem Ei oder einer Birne entspricht, bisweilen aber auch mehr oder minder polyëdrisch ist. Die Form und Grösse der einzelnen Stärkekörner ist bei den verschiedenen Stärkesorten eine sehr verschiedene und daher für manche Pflanzen häufig eine sehr charakteristische (vergl. unten). Die etwas grösseren Stärkekörner zeigen unter Wasser betrachtet bei starker Vergrösserung eine deutliche, um einen Punkt — Nabelfleck, Centralhöhle, Kern — herum gelagerte Schichtung. Dieser Punkt pflegt selbst auch bei kugelförmigen Stärkekörnern nicht vollständig in der Mitte, sondern stets mehr oder minder seitlich zu liegen. Diese eigenthümliche, für die Stärkekörner höchst charakteristische Schichtung beruht auf einer verschiedenen Dichtigkeit und einem verschiedenen Wassergehalte der einzelnen Regionen.

Im polarisirten Lichte zeigen die grösseren Stärkekörner, ebenso wie manche Krystalle, ein schwarzes Kreuz, dessen Durchschnittspunkt mit dem Nabelflecke zusammenfällt.

In kaltem Wasser, in Alkohol und in Aether ist die Stärke unlöslich. Letztere Lösungsmittel entziehen ihr nur Spuren einer fett- oder wachsartigen Substanz. Durch Wasser von 60 bis 70° C. werden die Schichten der Stärkekörner gelockert, sie quellen auf und liefern bei Gegenwart einer genügenden Wassermenge eine gleichmässige, durchscheinende Gallerte — den Stärkekleister —, die an der Luft zu einer zähen, amorphen, durchscheinenden Masse eintrocknet. Kocht man den Stärkekleister längere Zeit, so verliert er allmälig seine schleimige

Beschaffenheit und geht in eine klare, leicht filtrirbare Flüssigkeit über, welche den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ablenkt. Die Stärke ist hierdurch in eine isomere, in Wasser lösliche Modification — die lösliche Stärke oder das Amylogen — übergeführt worden, die aus jener Flüssigkeit durch Zusatz von Alkohol abgeschieden werden kann. Das Amylogen löst sich im frisch gefällten, nicht getrockneten Zustande leicht wieder in Wasser auf, nicht dagegen, nachdem es zuvor getrocknet war. Durch Jodlösung wird die Lösung des Amylogens, ebenso wie der Stärkekleister intensiv blau gefärbt.

Die Bildung des Amylogens findet auch statt, wenn die Stärke in heissem Glycerin (1 : 16) gelöst und die Lösung $^1/_2$ Stunde lang auf 190° C. erhitzt wird. In der Kälte vollzieht sich die gleiche Umwandlung, wenn die Stärke mit einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium, Jodkalium und von anderen, in Wasser leicht löslichen Salzen anhaltend geschüttelt wird. Auch bei der Einwirkung von Diastase, von Chlorzink und von verdünnten Säuren wird aus Stärke vorübergehend Amylogen gebildet, welches jedoch alsbald in Dextrin und weiter in Maltose, bezüglich Traubenzucker übergeht.

Wird die Stärke mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in der Kälte längere Zeit behandelt und die erzielte Lösung von dem Ungelösten abgegossen, so verbleibt nach dem Auswaschen des Ungelösten mit Wasser und schliesslich mit Alkohol ein weisses Pulver zurück, welches sich in heissem Wasser nahezu klar auflöst. Die auf diese Weise erzielte Lösung enthält eine der Stärke isomere Verbindung, das Amylodextrin, welches sich in mikroskopischen Krystallen daraus abscheidet, sobald man die Lösung gefrieren und wieder aufthauen lässt, oder wenn man sie mit Alkohol versetzt.

Das Amylodextrin bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches kaum in kaltem Wasser, leicht aber in heissem Wasser löslich ist. Die Lösung desselben dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Jodlösung färbt dieselbe nur violett bis roth; Gerbsäure und Bleiessig sind, im Gegensatze zur Stärkelösung, ohne Einwirkung. Trocknes Amylodextrin wird durch Jodlösung entweder gar nicht oder doch nur schwach gelb gefärbt.

Die charakteristische Reaction der chemisch unveränderten Stärke ist die tiefe Blaufärbung, welche sie durch Jodlösung annimmt, wenn sie in fester Gestalt oder in Form von Kleister mit letzterem Reagens in Berührung gebracht wird. Die hierbei entstehende tiefblaue Verbindung — die Jodstärke — ist nur eine sehr lose, die bisher nicht von bestimmter Zusammensetzung isolirt werden konnte. Schon beim Erwärmen oder beim Behandeln mit Alkohol wird die Jodstärke zersetzt. Durch Brom wird die Stärke nur gelb gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Stärke in der Kälte ohne Färbung auf; es entsteht hierbei zunächst eine ätherartige Verbindung von Stärke und Schwefelsäure, die Amylumschwefelsäure, und bei wei-

terer Einwirkung Dextrin und Zucker. In der Wärme wirkt die Schwefelsäure verkohlend. Verdünnte Schwefelsäure führt in der Kochhitze die Stärke in Dextrin und schliesslich in Traubenzucker über.

In höchst concentrirter Salpetersäure löst sich die Stärke ohne Gasentwickelung leicht auf. Wasser scheidet aus dieser Lösung eine weisse, körnige Substanz, das Xyloidin: $C^6H^9(NO^2)O^5$, ab, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Bei 180° C. verpufft es ähnlich wie die Nitrocellulose. Beim Kochen mit Salpetersäure liefert die Stärke unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe Kohlensäure, Zuckersäure und besonders Oxalsäure. Letztere Säure wird neben Essigsäure auch gebildet beim Schmelzen der Stärke mit Kalihydrat.

Verdünnte Mineralsäuren verwandeln das Stärkemehl bei Kochhitze zunächst in Dextrin und schliesslich in Traubenzucker. Starke organische Säuren und verdünnte Aetzalkalien wirken in ähnlicher Weise ein.

Durch Erhitzen von Stärke mit viel Essigsäureanhydrid auf 140° C. entsteht Triacetylstärke: $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$, als eine amorphe, in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlösliche Masse.

Diastase verwandelt das Stärkemehl in Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, und in Dextrin: $C^6H^{10}O^5$. Findet die Einwirkung unter 65° C. statt, so wird hierbei das sogenannte Achroodextrin, welches durch Jodlösung nicht verändert wird, gebildet; als intermediäre Producte treten dabei auf Amylogen, Amylodextrin und Erythrodextrin. Findet die Einwirkung der Diastase auf Stärke bei einer über 65° C. liegenden Temperatur (70° C.) statt, so wird kein Achroodextrin gebildet, sondern nur Erythrodextrin, welches durch Jod rothbraun gefärbt wird. Als intermediäre Producte treten in letzterem Falle nur Amylogen und Amylodextrin auf; als weiteres Umwandlungsproduct entsteht hierbei jedoch noch das Maltodextrin als eine gummiartige, in Wasser ausserordentlich leicht lösliche Masse.

In ähnlicher Weise wie die Diastase wirken auch das Pankreasferment und vielleicht auch noch andere ungeformte Fermente auf die Stärke ein.

Kalkwasser, Barytwasser, sowie Bleiessig scheiden aus der verdünnten, klar filtrirten wässerigen Stärkelösung wenig charakterisirte Metallverbindungen — Amylate — ab. Auch durch Gerbsäure wird eine wässerige Stärkelösung gefällt.

Bei der trocknen Destillation liefert die Stärke unter starker Aufblähung und Abscheidung von Kohle Wasser, Kohlensäureanhydrid, Essigsäure, Aceton, Sumpfgas und andere Producte. Bei der Destillation mit oxydirenden Gemischen entsteht Ameisensäure (vergl. S. 238).

Erkennung. Zur Erkennung der Stärke bedient man sich einestheils der Blaufärbung, welche sie durch wässerige Jodlösung erleidet, anderentheils der charakteristischen Formen, die dieselbe bei der Betrachtung unter dem Mikroskope zeigt (vergl. unten).

Zur quantitativen Bestimmung der Stärke koche man 3 g einer zuvor bei 100 bis 110° C. getrockneten Durchschnittsprobe drei Stunden lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 200 ccm Wasser und 20 ccm reiner Salzsäure von 25 Proc. HCl. Nach dem Erkalten werde die Flüssigkeit mit Natronlauge neutralisirt, auf 500 ccm verdünnt und in letzterer Flüssigkeit alsdann nach der Filtration die Menge des gebildeten Traubenzuckers bestimmt (s. unter Traubenzucker). 180 Thle. des auf diese Weise ermittelten Traubenzuckers: $C^6H^{12}O^6$, entsprechen 162 Thln. Stärke: $C^6H^{10}O^5$.

Weizenstärke.

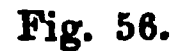
Amylum tritici.

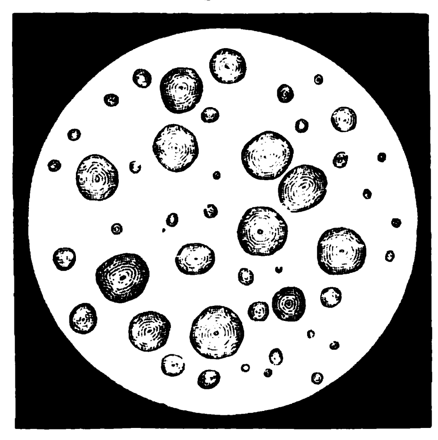
Um die Stärke aus den Weizenkörnern darzustellen, ist es erforderlich, dieselbe von den gleichzeitig vorhandenen stickstoffhaltigen Bestandtheilen, dem Kleber, zu trennen. Diese Scheidung geschieht nach dem älteren Verfahren durch Gährenlassen des eingequellten und zerquetschten Weizens, nach dem neueren Verfahren von Martin durch mechanisches Auswaschen von Weizenmehl.

Um nach dem älteren Verfahren den Kleber zu entfernen, überlässt man den zerquetschten Weizen mit Wasser je nach der Jahreszeit 2 bis 4 Wochen unter zeitweiligem Umrühren sich selbst. Die kleinen Mengen von Zucker, welche in dem Weizen vorhanden sind, gehen hierbei unter Entwickelung von Kohlensäure zunächst in alkoholische Gährung über. Der hierbei gebildete Alkohol wird jedoch alsbald durch Oxydation in Essigsäure verwandelt. Durch Einwirkung des zum Theil sich zersetzenden Klebers findet auf Kosten einer kleinen Menge Stärkemehls gleichzeitig eine Milchsäure- und Buttersäuregährung (vergl. S. 172) statt. Die in Folge dieser Gährungsprocesse gebildeten Säuren, die Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure, lösen sowohl den zum Theil bereits zersetzten, als auch den noch unverändert gebliebenen Kleber leicht auf, während das Stärkemehl und die Hülsen des Weizens im Wesentlichen unverändert bleiben. Aus der vergohrenen Masse wird alsdann das Stärkemehl in kupfernen, an der Peripherie durchlöcherten, rotirenden Trommeln durch zufliessendes Wasser aus den zurückbleibenden Hülsen ausgewaschen und die hierbei resultirende milchige Flüssigkeit in Sammelbottichen hierauf sich selbst überlassen. Die Stärke setzt sich hierbei als ein compacter Bodensatz ab, auf dessen Oberfläche sich die noch beigemengten kleinen Mengen von Kleber und Hülsen ablagern. Letztere Verunreinigungen werden durch Abreiben mit wenig Wasser leicht entfernt, hierauf die Stärke von Neuem durch Rührwerke in Wasser suspendirt, abermals, und zwar in gemauerten Kästen, zum Absetzen gebracht, schliesslich die compacte Masse in viereckigen Stücken ausgestochen, um nach entsprechender Zerkleinerung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mässiger Wärme getrocknet zu werden.

Zur Gewinnung der Weizenstärke ohne Gährung wird Weizenmehl zu einem Teige angerührt und aus letzterem das Stärkemehl durch Auswaschen mit Wasser auf siebartigen Vorrichtungen entfernt. Der Kleber bleibt hierbei auf dem Siebe zurück. Die weitere Behandlung der hierbei resultirenden milchigen Flüssigkeit ist eine ähnliche, wie bei dem älteren Verfahren. Während jedoch bei dem älteren Verfahren der Kleber verloren geht, wird er bei dem Verfahren von Martin als werthvolles Nebenproduct gewonnen.

Eigenschaften. Die käufliche Weizenstärke bildet je nach der Art des Trocknens mehr oder minder regelmässig-prismatische oder unregelmässige, eckige Stücke, welche zerrieben ein zartes, mattes, bläulichweisses, geruch- und geschmackloses Pulver liefern. Unter dem Mikroskope erscheint die Weizenstärke in Gestalt von linsen- oder nierenförmigen Körnern verschiedener Grösse. Die grossen Körner messen 0,035 bis 0,037 mm, die kleinen 0,008 mm im Durchmesser; Mittelformen zwischen beiden Grössen sind verhältnissmässig nur wenig vorhanden. Viele der Weizenstärkekörper zeigen unter Wasser betrachtet weder einen Kern, noch eine Schichtung, andere dagegen lassen einen centralen Kern und eine deutliche concentrische Schichtung wahrnehmen (siehe Fig. 56). Die nierenförmigen Körner zeigen bisweilen eine Längsspalte.


Fig. 56.


Weizenstärke, 300fache Vergr.*)

Prüfung. Die Reinheit der Weizenstärke charakterisirt sich zunächst durch die im Vorstehenden angegebenen äusseren und mikroskopischen Merkmale. Bei 100° verliere sie nicht mehr als 15 Proc. an Gewicht. Der Aschengehalt übersteige 0,5 bis 0,6 Proc. nicht. Die Reaction sei eine vollständig neutrale.

Mit 100 Thln. kochenden Wassers liefere die Weizenstärke einen etwas milchigen, weissen, geruchlosen Schleim. Schüttelt man 1 Thl. Weizenstärke mit 10 Thln. eines Gemisches aus 2 Thln. Salzsäure von 25 Proc. HCl und 1 Thl. Wasser, so resultirt nach einiger Zeit eine vollkommen geruchlose Gallerte. Beigemengte Kartoffelstärke würde sich hierbei durch einen eigenthümlichen, krautartigen Geruch bemerkbar machen. Kartoffelstärke, sowie andere fremde Stärkesorten lassen sich ferner an ihrer abweichenden Form unter dem Mikroskope (300- bis 400fache Vergrösserung) erkennen.

Die Weizenstärke findet eine ausgedehnte Verwendung zum Steifen der Wäsche, zum Leimen des Papieres, zur Herstellung der Appretur und der Schlichte in der Leinen- und Baumwollenindustrie, zur Herstellung von Puder, von Stärkegummi etc.

---

*) Die mikroskopischen Abbildungen der verschiedenen Stärkearten sind auf Veranlassung des Verfassers von Herrn Apotheker Adolf Meyer nach der Natur gezeichnet worden.

Kartoffelstärke.

Amylum solani tuberosi, Kraftmehl.

Die Fabrikation der Kartoffelstärke geschieht durch Zerreiben der sorgfältig gereinigten Kartoffeln, Auswaschen des Stärkemehls aus der breiartigen Masse auf siebartigen Vorrichtungen durch Wasser und Reinigen der so gewonnenen, in Wasser suspendirten Stärke durch Absetzenlassen, Abschaben und Abreiben der auf der Oberfläche der compacten Stärkemasse sich ablagernden grauen schlammigen Schicht des durch die verschiedenen Siebe mit hindurchgegangenen Kartoffelmarks. Das so gereinigte Stärkemehl wird zur vollständigen Beseitigung der Beimengungen von Neuem in Wasser suspendirt und dann abermals durch Absetzenlassen etc. gereinigt, nachdem es zuvor ein sehr feines Sieb passirt hatte.

Eigenschaften. Die Kartoffelstärke bildet mattweisse, leicht zu einem schwach glänzenden Pulver zerfallende Stücke. Der daraus dargestellte Kleister (1 : 100) zeichnet sich durch einen eigenthümlichen, krautartigen Geruch und Geschmack aus. Der gleiche Geruch tritt in noch stärkerem Maasse hervor, wenn man die Kartoffelstärke mit verdünnter Salzsäure schüttelt (s. Prüfung der Weizenstärke). Unter dem Mikroskope erscheint die Kartoffelstärke in ziemlich grossen, muschel-, ei- oder birnförmigen Körnern, mit excentrischem, meist am schmäleren Ende gelegenem Kerne und sehr deutlicher excentrischer Schichtung (Fig. 57). Die Grösse der Kartoffelstärkekörner schwankt zwischen 0,06 und 0,1 mm. Die kleinen Körner haben häufig eine kugelige Gestalt.

Fig. 57.



Kartoffelstärke, 300fache Vergr.

Prüfung. Die Kartoffelstärke besitze mattweisse Farbe und liefere (1 : 100) einen etwas milchigen, keine Cellulosepartikelchen absetzenden Schleim. Die beigemengte Cellulose (Kartoffelmark) wird noch sichtbarer, wenn man jenen Schleim nach Zufügung von 10 g Salzsäure (specif. Gewicht 1,124) einige Zeit lang kocht.

Bei 100 bis 110° verliere sie nicht mehr als 18 Proc. an Gewicht. Der Aschengehalt übersteige 0,5 bis 0,6 Proc. nicht.

Die Kartoffelstärke findet eine ähnliche Verwendung wie die Weizenstärke. In besonders ausgedehntem Maasse dient sie zur Herstellung von Dextrin und Traubenzucker.

Arrowrootstärke.

Amylum marantae, *Arrowroot*, Marantastärke, Pfeilwurzelmehl.

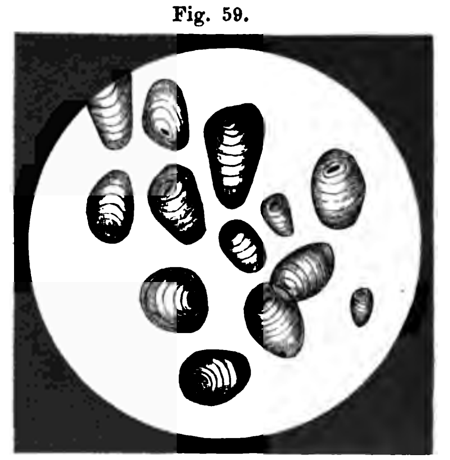
Die Marantastärke oder das sogenannte westindische Arrowroot wird aus dem fleischigen Wurzelstocke von *Maranta arundinacea* gewonnen, einer der Familie der Marantaceen angehörenden, staudenartigen Pflanze, die ausser ihrer ursprünglichen Heimath Westindien jetzt in vielen Tropenländern cultivirt wird. Das meiste Arrowroot liefert St. Vincent, Bermudas und Jamaica.

Fig. 58.



Arrowroot von St. Vincent,
300fache Vergr.

Fig. 59.



Arrowroot von St. Thomas,
300fache Vergr.

Fig. 60.



Arrowroot von Port Natal,
300fache Vergr.

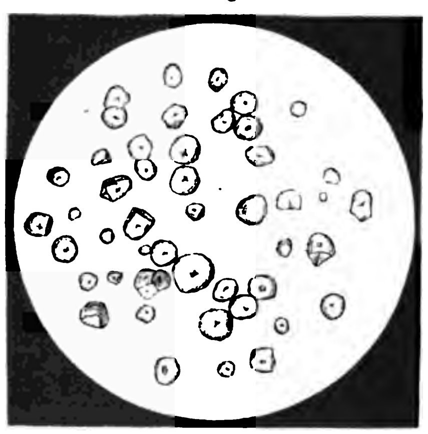
Fig. 61.



Arrowroot von Curcumaleucorrhiza,
300fache Vergr.

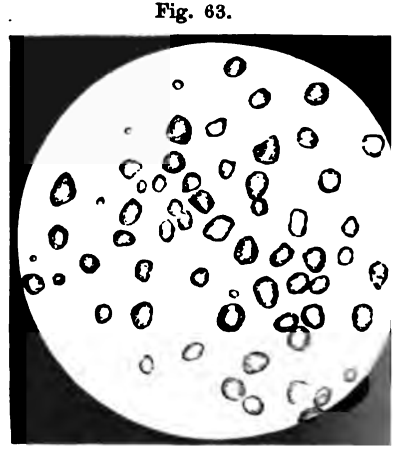
Die Marantastärke bildet ein feines, mattweisses, geruch- und ge schmackloses Pulver, welches mit 100 Thln. kochenden Wassers eine dünnflüssigen, durchsichtigen Schleim liefert. Unter dem Mikroskop erscheint die Marantastärke in ovaler, eiförmiger, jedoch nicht mathema tisch regelmässiger Gestalt. Die einzelnen Körnchen haben einen Durch messer von 0,01 bis 0,05 mm; sie sind mithin viel kleiner als die de häufig zur Verfälschung benutzten Kartoffelstärke. In den einzelne Körnchen liegt der Kern meist gegen das stumpfere Ende zu, seltene in der Mitte. Die Schichtung ist eine sehr deutliche und zwar excen trische (Fig. 58 bis 60).

Fig. 62.



Stärke von Manihot utilissima, 300fache Vergr.

Fig. 63.



Arrowroot, falsches Cassavamehl, aus dem Stamm von Manihot utilissima, 300fache Vergr.

Unter der Bezeichnung ostindisches Arrowroot (Malabar-, Bombay-Tikorarrowroot), bisweilen auch fälschlicherweise al Marantastärke, kommt im Handel das Stärkemehl aus den Wurzelstöcke verchiedener Curcumaarten vor, besonders von *Curcuma leucorrhiza* un *C. angustifolia*. Das Curcumastärkemehl erscheint unter dem Mikro skope in flachen, elliptischen oder eiförmigen Körnchen, die an den einen Ende abgestumpft sind, an dem anderen dagegen in eine stumpf Spitze auslaufen (Fig. 61). Der Kern liegt ganz nahe der Spitze. Di Schichtung ist in hohem Maasse, und zwar halbmondförmig, ausgeprägt

Das brasilianische Arrowroot (Tapiocca-, Kassava-, Manihot stärke), welches aus den blausäurehaltigen (vermuthlich in Folge eine Gehaltes an Amygdalin) Knollen von *Manihot utilissima*, einer in Brasi lien heimischen Euphorbiacee, gewonnen wird, besteht ursprünglich au 2, 3 oder 4 zusammenhängenden Körnchen, welche sich beim Trockne von einander trennen und dann unter dem Mikroskope eine paukenfor mige Gestalt zeigen. Häufig erscheinen die Körnchen an der Basi

durch zwei bis vier einander sich schneidende Flächen abgestumpft. Der Kern ist ein centraler und die Schichtung eine concentrische (Fig. 62).

Prüfung. Das Arrowroot bilde ein mattweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Thln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, schwach bläulich-weissen, geruchlosen Schleim liefert. Die mit 10 Thln. einer Mischung aus 2 Thln. Salzsäure (specif. Gew. 1,124) und 1 Thl. Wasser zehn Minuten lang geschüttelte Marantastärke setze sich zum grössten Theil unverändert, pulverig wieder ab; es entstehe hierbei weder eine Gallerte, noch trete ein krautartiger, auf Kartoffelstärke hinweisender Geruch auf.

Die Aechtheit der Marantastärke — nach der Pharm. germ. soll nur das Stärkemehl von *Maranta arundinacea* arzneilich angewendet werden —, sowie die Abwesenheit fremder Stärkearten, besonders von Kartoffelstärke, ist durch die mikroskopische Prüfung (300- bis 400fache Vergrösserung) zu constatiren (vergl. obige Abbildungen).

Die Arrowrootstärke findet nur arzneiliche Anwendung.

Sago.

Die Sagostärke wird aus dem Stammmarke der auf den südasiatischen und australischen Inseln weit verbreiteten Sagopalmen, besonders des *Matroxylon Sagu*, gewonnen. Zu diesem Zwecke wird das Stärkemehl aus dem Marke der zerkleinerten Stämme, ähnlich wie bei der Darstellung der Kartoffelstärke, durch Wasser ausgewaschen und durch Abschlämmen und Coliren gereinigt. Um die so gewonnene Palmenstärke oder das Sagomehl in den gekörnten Zustand: Sagokörner, überzuführen, wird es noch feucht durch Siebe von verschiedener Maschenweite gedrückt; die auf diese Weise erhaltenen eckigen Körner werden alsdann auf sehr primitiv eingerichteten Schüttelvorrichtungen abgerundet, die gleich grossen Stücke durch Absieben von einander getrennt und letztere schliesslich auf eisernen Pfannen bei gelindem Kohlenfeuer und unter fortwährendem Umrühren getrocknet. Hierbei wird ein Theil des Stärkemehls verkleistert, wodurch der Rest der Stärke zu durchscheinenden, harten Körnern zusammenklebt.

Der Sago, welcher somit aus zum Theil unveränderten, zum Theil verkleisterten Palmstärkekörnern besteht, kommt in mehreren nach Farbe, Feinheit und Herkunft unterschiedenen Sorten im Handel vor. Der ostindische Sago bildet gewöhnlich harte, runde, etwa hirsekorngrosse, durchscheinende Körnchen von rein weisser (Perlsago), gelblicher oder röthlicher Farbe. In Wasser quellen die Sagokörner allmälig auf und es können dann leicht die charakteristischen Formen der Stärkekörner (Fig. 64) erkannt werden. Die Palmstärkekörner besitzen eine unregelmässig eirunde Gestalt. Häufig sind sie etwas verlängert, auch wohl an dem einen Ende abgeflacht. Ihr Durchmesser beträgt 0,03 bis 0,07 mm. Der Kern ist meist excentrisch, ebenso auch die deutlich hervortretende Schichtung. Viele der Palmstärkekörner sind eigenthümlich zusammengesetzt, indem an dem Hauptkorne noch ein oder zwei höckerartige, flachgewölbte Nebenkörner angewachsen sind (Fig. 64).

Der inländische, aus Kartoffelstärke fabricirte Sago, welcher häufig dem ächten substituirt wird, besteht ganz aus aufgequollenen Stärkekörnern, deren mikroskopische Form leicht den Ursprung derselben erkennen lässt.

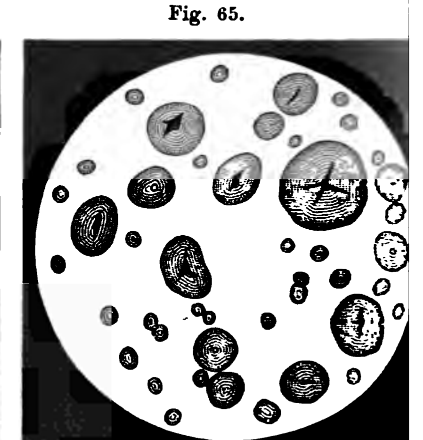
Die Stärkekörner des **Roggens** und der **Gerste** haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denen des Weizens. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als grosse und kleine, linsenförmige Körnchen, die nur verhältnissmässig wenig Uebergänge zwischen beiden Grössen zeigen. Der Durchmesser der grösseren

Fig. 64.



Stärke von ächtem Sago, partiell verkleistert, 300fache Vergr.

Fig. 65.

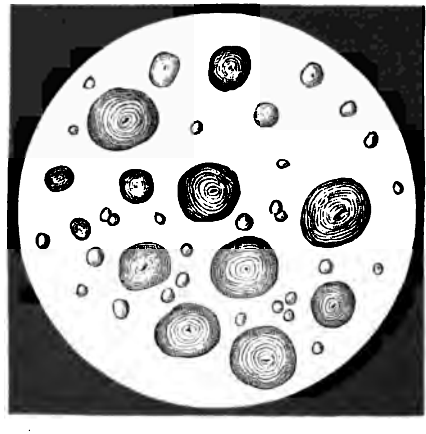


Roggenstärke, 300fache Vergr.

Roggenstärkekörner beträgt 0,037 bis 0,053 mm, der der grösseren Gerstenstärkekörner 0,026 mm. Der Kern ist ein centraler, die Schichtung eine concentrische. Die Gerstenstärkekörner und besonders die Roggenstärkekörner zeigen häufig eine drei- bis vierstrahlige Kernspalte (Fig. 65 u. Fig. 66).

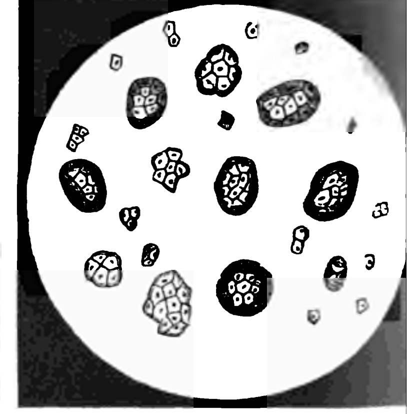
Die **Haferstärke** besteht aus kugeligen oder eiförmigen, aus vielkantigen oder gerundeten, kernlosen Theilkörnchen **zusammengesetzten** Körnern

Fig. 66.



Gerstenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 67.



Haferstärke, 300fache Vergr.

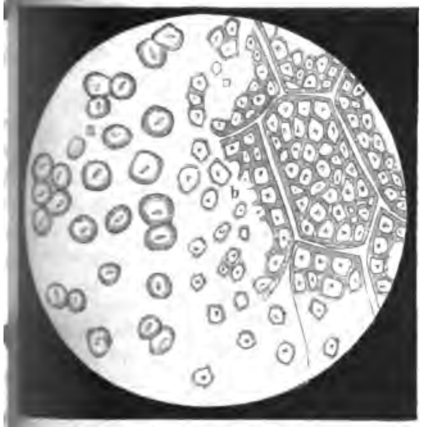
von 0,02 bis 0,04 mm Durchmesser. Die neben den zusammengesetzten Körnern vorkommenden einfachen Körner haben ebenfalls kugelige oder eiförmige Gestalt (Fig. 67).

Die **Maisstärke** erscheint unter dem Mikroskope als eckige, zum Theil auch abgerundete Körner von 0,01 bis 0,03 mm Durchmesser. Dieselben zeigen meist einen strahligen oder sternförmigen Kern, aber keine Schichtung (Fig. 68).

Zur Gewinnung der Maisstärke werden die eingeweichten, zuvor während kurzer Zeit in schwache Gährung versetzten Maiskörner zerquetscht, die Masse in einen gleichmässigen Brei verwandelt und alsdann die Stärke, ähnlich der Weizenstärke, in Cylindersieben oder in Waschtrommeln ausgewaschen. Um die so erhaltene milchige Flüssigkeit von dem beigemengten Kleber vollständig zu befreien, lässt man dieselbe über eine lange, aus Schiefertafeln zusammengefügte, wenig geneigte schiefe Ebene fliessen. Hierbei setzen sich die specifisch schwereren Stärkekörner zunächst zu Boden, während die leichteren Proteïnstoffe weiter fortgeführt werden.

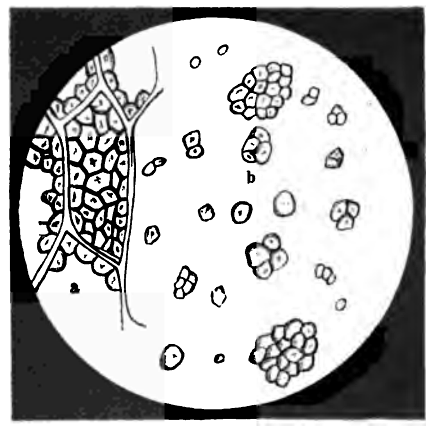
Die Maisstärke findet zu ähnlichen Zwecken wie die gewöhnliche Stärke Verwendung. In feinpulverisirtem Zustande dient sie unter dem Namen **Maizena** als Nahrungsmittel.

Fig. 68.



Maisstärke, 300fache Vergr.
a. aus dem äusseren, hornartigen Theile.
b. aus dem inneren, mehligen Theile.

Fig. 69.

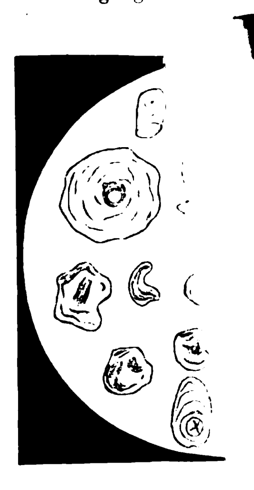


Reisstärke, 300fache Vergr.
a. ein Stück Zellgewebe.
b. freie Stärkekörner.

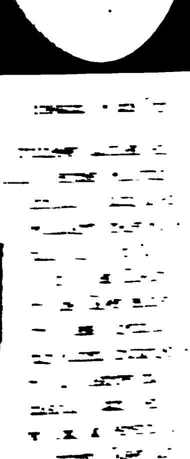
Die **Reisstärke**, *Amylum oryzae*, besteht aus einfachen und zusammengesetzten Stärkekörnern. Die einfachen Reisstärkekörnchen sind sehr kleine, scharf vielkantige, häufig mit starker Kernhöhle versehene Gebilde; die zusammengesetzten bilden eiförmige, aus scharfen Theilkörnchen bestehende Massen (Fig. 69).

Die Darstellung der Reisstärke, welche jetzt vielfach zum Steifen der Wäsche und auch als Nahrungsmittel dient, geschieht ähnlich wie die der Maisstärke. Das Aufweichen der Reiskörner geschieht jedoch durch Wasser, dem $1/3$ bis $1/2$ Proc. Natriumhydroxyd zugesetzt ist.

Die S
Aehnlichk
als grosse
Uebergänge







Stärke von
partiell verkleist

Roggenstärkekörn
stärkekörner 0,02
centrische. Die
zeigen häufig eine

Die Haferst
oder gerundeten,

F



Stärkeähnliche Stoffe: $(C^6H^{10}O^5)^n$.

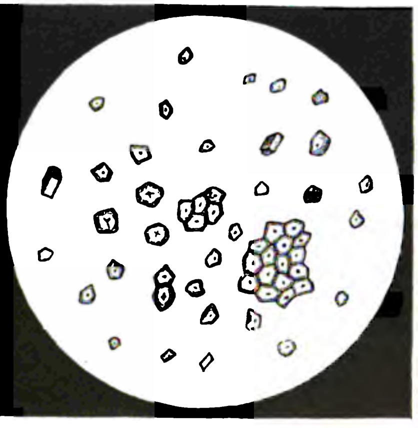
...eähnliche Stoffe bezeichnet man einige organische Verbindungen ...$C^6H^{10}O^5)^n$, welche in ihren Eigenschaften in der Mitte stehen ... Stärke und den Gummiarten. Sie zeigen nicht die organisirte ... die Stärke, liefern mit Wasser gekocht keinen Kleister und ... Jodlösung keine Blaufärbung. Zu diesen stärkeähnlichen ... Inulin, das Lichenin, das Glycogen und das Para-

...ig. 73.



...che Vergr.

Fig. 74.



Buchweizenstärke, 300 fache Vergr.

... + xH^2O (Helenin, Alantin, Dahlin, Synantherin, Sini-... Stelle von Stärke in den unterirdischen Theilen vieler ... reich sind daran die Wurzeln von *Inula helenium, Tara-...lina acaulis, Cichorium intybus*, die Knollen der Dahlien, ... etc.

... Inulins zerreibt man die Knollen von Dahlien oder ... einem gleichmässigen Brei und wäscht daraus auf ... einem schwachen Strahle kalten Wassers das ...en milchigen Flüssigkeit setzt sich allmälig das ... langsam ab, so erhitzt man die gesammte Flüs-... abgeschiedene Eiweiss durch Coliren und stellt ... bei Seite.

...eidung des Inulins aus dieser Lösung, wenn ...schung zum Gefrieren bringt. Nach dem Auf-... Inulin zunächst als ein gefärbter Niederschlag ...nigung in heissem Wasser zu lösen, die Lösung ... zum Gefrieren zu bringen. Diese Operationen ... sich das Inulin rein weiss ausscheidet.

... Darstellungsmethoden können die zerkleinerten ..., oder auch die Wurzel von *Inula helenium*

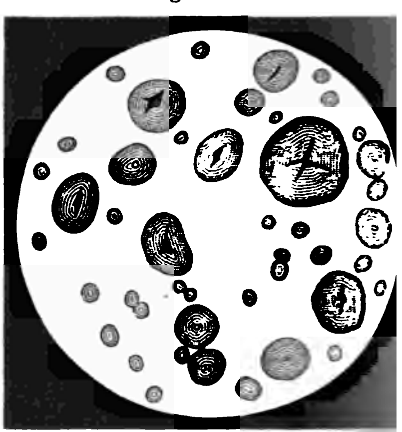
Die Stärkekörner des **Roggens** und der **Gerste** haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denen des Weizens. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als grosse und kleine, linsenförmige Körnchen, die nur verhältnissmässig wenig Uebergänge zwischen beiden Grössen zeigen. Der Durchmesser der grösseren

Fig. 64.



Stärke von ächtem Sago, partiell verkleistert, 300fache Vergr.

Fig. 65.

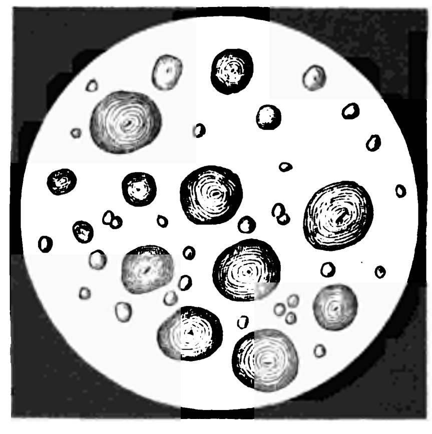


Roggenstärke, 300fache Vergr.

Roggenstärkekörner beträgt 0,037 bis 0,053 mm, der der grösseren Gerstestärkekörner 0,026 mm. Der Kern ist ein centraler, die Schichtung eine concentrische. Die Gerstenstärkekörner und besonders die Roggenstärkekörner zeigen häufig eine drei- bis vierstrahlige Kernspalte (Fig. 65 u. Fig. 66).

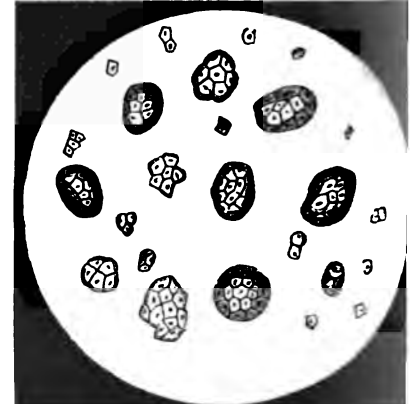
Die **Haferstärke** besteht aus kugeligen oder eiförmigen, aus vielkantigen oder gerundeten, kernlosen Theilkörnchen **zusammengesetzten** Körnern

Fig. 66.



Gerstenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 67.



Haferstärke, 300fache Vergr.

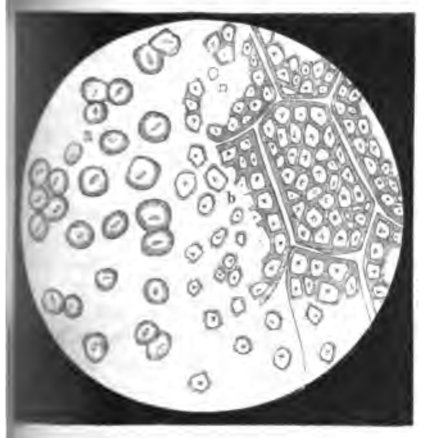
von 0,02 bis 0,04 mm Durchmesser. Die neben den zusammengesetzten Körnern vorkommenden einfachen Körner haben ebenfalls kugelige oder eiförmige Gestalt (Fig. 67).

Die **Maisstärke** erscheint unter dem Mikroskope als eckige, zum Theil auch abgerundete Körner von 0,01 bis 0,03 mm Durchmesser. Dieselben zeigen meist einen strahligen oder sternförmigen Kern, aber keine Schichtung (Fig. 68).

Zur Gewinnung der Maisstärke werden die eingeweichten, zuvor während kurzer Zeit in schwache Gährung versetzten Maiskörner zerquetscht, die Masse in einen gleichmässigen Brei verwandelt und alsdann die Stärke, ähnlich der Weizenstärke, in Cylindersieben oder in Waschtrommeln ausgewaschen. Um die so erhaltene milchige Flüssigkeit von dem beigemengten Kleber vollständig zu befreien, lässt man dieselbe über eine lange, aus Schiefertafeln zusammengefügte, wenig geneigte schiefe Ebene fliessen. Hierbei setzen sich die specifisch schwereren Stärkekörner zunächst zu Boden, während die leichteren Proteïnstoffe weiter fortgeführt werden.

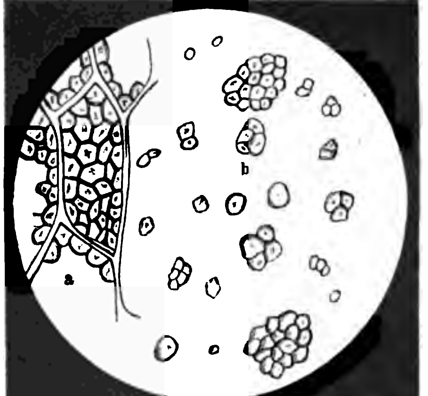
Die Maisstärke findet zu ähnlichen Zwecken wie die gewöhnliche Stärke Verwendung. In feinpulverisirtem Zustande dient sie unter dem Namen **Maizena** als Nahrungsmittel.

Fig. 68.



Maisstärke, 300fache Vergr.
a. aus dem äusseren, hornartigen Theile.
b. aus dem inneren, mehligen Theile.

Fig. 69.



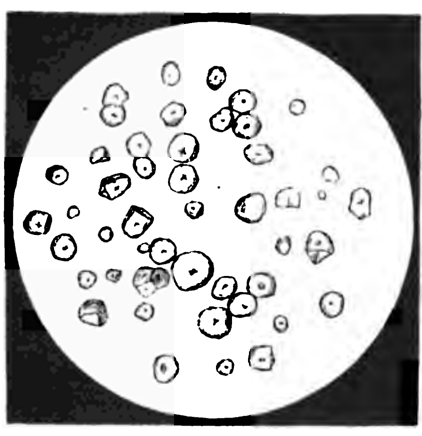
Reisstärke, 300fache Vergr.
a. ein Stück Zellgewebe.
b. freie Stärkekörner.

Die **Reisstärke**, *Amylum oryzae*, besteht aus einfachen und zusammengesetzten Stärkekörnern. Die einfachen Reisstärkekörnchen sind sehr kleine, scharf vielkantige, häufig mit starker Kernhöhle versehene Gebilde; die zusammengesetzten bilden eiförmige, aus scharfen Theilkörnchen bestehende Massen (Fig. 69).

Die Darstellung der Reisstärke, welche jetzt vielfach zum Steifen der Wäsche und auch als Nahrungsmittel dient, geschieht ähnlich wie die der Maisstärke. Das Aufweichen der Reiskörner geschieht jedoch durch Wasser, dem $^1/_3$ bis $^1/_2$ Proc. Natriumhydroxyd zugesetzt ist.

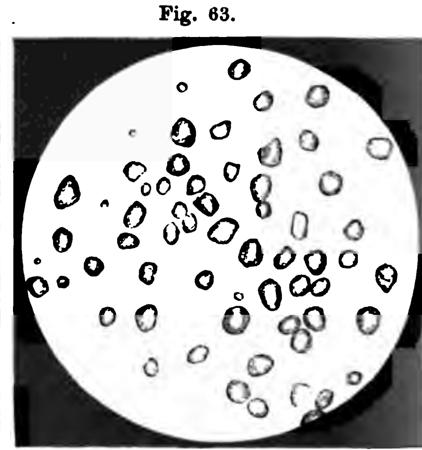
Die Marantastärke bildet ein feines, mattweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Thln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, durchsichtigen Schleim liefert. Unter dem Mikroskope erscheint die Marantastärke in ovaler, eiförmiger, jedoch nicht mathematisch regelmässiger Gestalt. Die einzelnen Körnchen haben einen Durchmesser von 0,01 bis 0,05 mm; sie sind mithin viel kleiner als die der häufig zur Verfälschung benutzten Kartoffelstärke. In den einzelnen Körnchen liegt der Kern meist gegen das stumpfere Ende zu, seltener in der Mitte. Die Schichtung ist eine sehr deutliche und zwar excentrische (Fig. 58 bis 60).

Fig. 62.



Stärke von Manihot utilissima, 300fache Vergr.

Fig. 63.



Arrowroot, falsches Cassavamehl, aus dem Stamm von Manihot utilissima, 300fache Vergr.

Unter der Bezeichnung ostindisches Arrowroot (Malabar-, Bombay-Tikorarrowroot), bisweilen auch fälschlicherweise als Marantastärke, kommt im Handel das Stärkemehl aus den Wurzelstöcken verchiedener Curcumaarten vor, besonders von *Curcuma leucorrhiza* und *C. angustifolia*. Das Curcumastärkemehl erscheint unter dem Mikroskope in flachen, elliptischen oder eiförmigen Körnchen, die an dem einen Ende abgestumpft sind, an dem anderen dagegen in eine stumpfe Spitze auslaufen (Fig. 61). Der Kern liegt ganz nahe der Spitze. Die Schichtung ist in hohem Maasse, und zwar halbmondförmig, ausgeprägt.

Das brasilianische Arrowroot (Tapiocca-, Kassava-, Manihotstärke), welches aus den blausäurehaltigen (vermuthlich in Folge eines Gehaltes an Amygdalin) Knollen von *Manihot utilissima*, einer in Brasilien heimischen Euphorbiacee, gewonnen wird, besteht ursprünglich aus 2, 3 oder 4 zusammenhängenden Körnchen, welche sich beim Trocknen von einander trennen und dann unter dem Mikroskope eine paukenförmige Gestalt zeigen. Häufig erscheinen die Körnchen an der Basis

durch zwei bis vier einander sich schneidende Flächen abgestumpft. Der Kern ist ein centraler und die Schichtung eine concentrische (Fig. 62).

Prüfung. Das Arrowroot bilde ein mattweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Thln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, schwach bläulich-weissen, geruchlosen Schleim liefert. Die mit 10 Thln. einer Mischung aus 2 Thln. Salzsäure (specif. Gew. 1,124) und 1 Thl. Wasser zehn Minuten lang geschüttelte Marantastärke setze sich zum grössten Theil unverändert, pulverig wieder ab; es entstehe hierbei weder eine Gallerte, noch trete ein krautartiger, auf Kartoffelstärke hinweisender Geruch auf.

Die Aechtheit der Marantastärke — nach der Pharm. germ. soll nur das Stärkemehl von *Maranta arundinacea* arzneilich angewendet werden —, sowie die Abwesenheit fremder Stärkearten, besonders von Kartoffelstärke, ist durch die mikroskopische Prüfung (300- bis 400fache Vergrösserung) zu constatiren (vergl. obige Abbildungen).

Die Arrowrootstärke findet nur arzneiliche Anwendung.

Sago.

Die Sagostärke wird aus dem Stammmarke der auf den südasiatischen und australischen Inseln weit verbreiteten Sagopalmen, besonders des *Matroxylon Sagu*, gewonnen. Zu diesem Zwecke wird das Stärkemehl aus dem Marke der zerkleinerten Stämme, ähnlich wie bei der Darstellung der Kartoffelstärke, durch Wasser ausgewaschen und durch Abschlämmen und Coliren gereinigt. Um die so gewonnene Palmenstärke oder das Sagomehl in den gekörnten Zustand: Sagokörner, überzuführen, wird es noch feucht durch Siebe von verschiedener Maschenweite gedrückt; die auf diese Weise erhaltenen eckigen Körner werden alsdann auf sehr primitiv eingerichteten Schüttelvorrichtungen abgerundet, die gleich grossen Stücke durch Absieben von einander getrennt und letztere schliesslich auf eisernen Pfannen bei gelindem Kohlenfeuer und unter fortwährendem Umrühren getrocknet. Hierbei wird ein Theil des Stärkemehls verkleistert, wodurch der Rest der Stärke zu durchscheinenden, harten Körnern zusammenklebt.

Der Sago, welcher somit aus zum Theil unveränderten, zum Theil verkleisterten Palmstärkekörnern besteht, kommt in mehreren nach Farbe, Feinheit und Herkunft unterschiedenen Sorten im Handel vor. Der ostindische Sago bildet gewöhnlich harte, runde, etwa hirsekorngrosse, durchscheinende Körnchen von rein weisser (Perlsago), gelblicher oder röthlicher Farbe. In Wasser quellen die Sagokörner allmälig auf und es können dann leicht die charakteristischen Formen der Stärkekörner (Fig. 64) erkannt werden. Die Palmstärkekörner besitzen eine unregelmässig eirunde Gestalt. Häufig sind sie etwas verlängert, auch wohl an dem einen Ende abgeflacht. Ihr Durchmesser beträgt 0,03 bis 0,07 mm. Der Kern ist meist excentrisch, ebenso auch die deutlich hervortretende Schichtung. Viele der Palmstärkekörner sind eigenthümlich zusammengesetzt, indem an dem Hauptkorne noch ein oder zwei höckerartige, flachgewölbte Nebenkörner angewachsen sind (Fig. 64).

Der inländische, aus Kartoffelstärke fabricirte Sago, welcher häufig dem ächten substituirt wird, besteht ganz aus aufgequollenen Stärkekörnern, deren mikroskopische Form leicht den Ursprung derselben erkennen lässt.

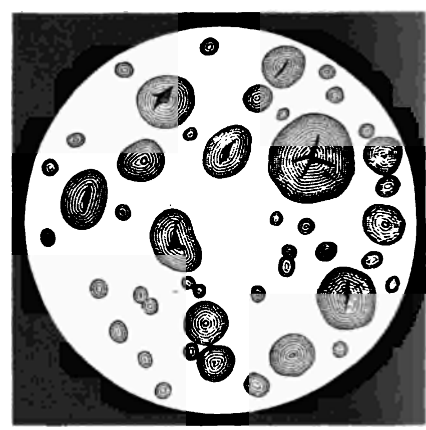
Die Stärkekörner des **Roggens** und der **Gerste** haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denen des Weizens. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als grosse und kleine, linsenförmige Körnchen, die nur verhältnissmässig wenig Uebergänge zwischen beiden Grössen zeigen. Der Durchmesser der grösseren

Fig. 64.



Stärke von ächtem Sago, partiell verkleistert, 300fache Vergr.

Fig. 65.

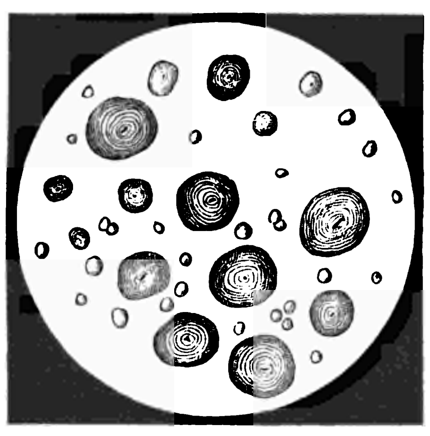


Roggenstärke, 300fache Vergr.

Roggenstärkekörner beträgt 0,037 bis 0,053 mm, der der grösseren Gerstenstärkekörner 0,026 mm. Der Kern ist ein centraler, die Schichtung eine concentrische. Die Gerstenstärkekörner und besonders die Roggenstärkekörner zeigen häufig eine drei- bis vierstrahlige Kernspalte (Fig. 65 u. Fig. 66).

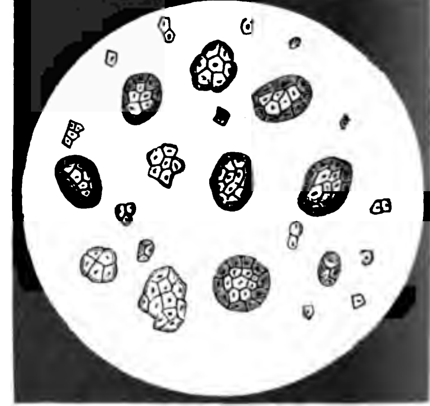
Die **Haferstärke** besteht aus kugeligen oder eiförmigen, aus vielkantigen oder gerundeten, kernlosen Theilkörnchen **zusammengesetzten** Körnern

Fig. 66.



Gerstenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 67.



Haferstärke, 300fache Vergr.

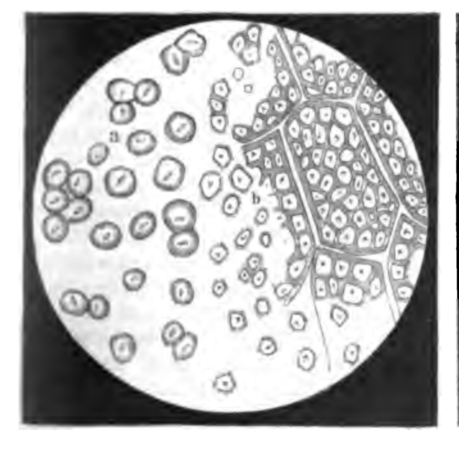
von 0,02 bis 0,04 mm Durchmesser. Die neben den zusammengesetzten Körnern vorkommenden einfachen Körner haben ebenfalls kugelige oder eiförmige Gestalt (Fig. 67).

Die Maisstärke erscheint unter dem Mikroskope als eckige, zum Theil auch abgerundete Körner von 0,01 bis 0,03 mm Durchmesser. Dieselben zeigen meist einen strahligen oder sternförmigen Kern, aber keine Schichtung (Fig. 68).

Zur Gewinnung der Maisstärke werden die eingeweichten, zuvor während kurzer Zeit in schwache Gährung versetzten Maiskörner zerquetscht, die Masse in einen gleichmässigen Brei verwandelt und alsdann die Stärke, ähnlich der Weizenstärke, in Cylindersieben oder in Waschtrommeln ausgewaschen. Um die so erhaltene milchige Flüssigkeit von dem beigemengten Kleber vollständig zu befreien, lässt man dieselbe über eine lange, aus Schiefertafeln zusammengefügte, wenig geneigte schiefe Ebene fliessen. Hierbei setzen sich die specifisch schwereren Stärkekörner zunächst zu Boden, während die leichteren Proteïnstoffe weiter fortgeführt werden.

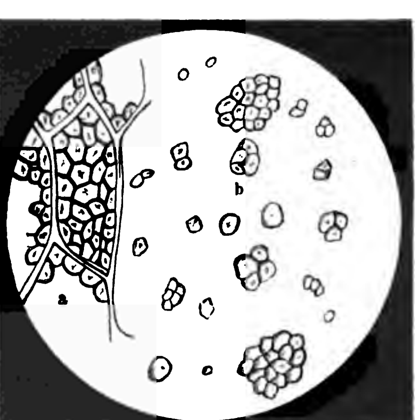
Die Maisstärke findet zu ähnlichen Zwecken wie die gewöhnliche Stärke Verwendung. In feinpulverisirtem Zustande dient sie unter dem Namen Maizena als Nahrungsmittel.

Fig. 68.



Maisstärke, 300fache Vergr.
a. aus dem äusseren, hornartigen Theile.
b. aus dem inneren, mehligen Theile.

Fig. 69.



Reisstärke, 300fache Vergr.
a. ein Stück Zellgewebe.
b. freie Stärkekörner.

Die Reisstärke, *Amylum oryzae*, besteht aus einfachen und zusammengesetzten Stärkekörnern. Die einfachen Reisstärkekörnchen sind sehr kleine, scharf vielkantige, häufig mit starker Kernhöhle versehene Gebilde; die zusammengesetzten bilden eiförmige, aus scharfen Theilkörnchen bestehende Massen (Fig. 69).

Die Darstellung der Reisstärke, welche jetzt vielfach zum Steifen der Wäsche und auch als Nahrungsmittel dient, geschieht ähnlich wie die der Maisstärke. Das Aufweichen der Reiskörner geschieht jedoch durch Wasser, dem $^1/_8$ bis $^1/_2$ Proc. Natriumhydroxyd zugesetzt ist.

$$CO(NH^2)^2 + 2KOH = 2NH^3 + K^2CO^3$$

$$CO(NH^2)^2 + 2H^2SO^4 + H^2O = 2(NH^4)HSO^4 + CO^2.$$

Salpetrige Säure zersetzt den Harnstoff in Kohlensäureanhydrid, Stickstoff und Wasser:

$$CO(NH^2)^2 + N^2O^3 = CO^2 + 4N + 2H^2O.$$

Die gleiche Zersetzung bewirken unterbromigsaures und unterchlorigsaures Natrium. Chlorgas führt den Harnstoff in Cyanursäure: $C^3N^3O^3H^3$, über, wenn es über denselben im geschmolzenen Zustande geleitet wird:

$$6[CO(NH^2)^2] + 6Cl = 2C^3N^3O^3H^3 + 4NH^4Cl + 2HCl + 2N.$$

Der Harnstoff besitzt die Fähigkeit, sich mit Säuren, Basen, sowie auch mit Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen zu vereinigen.

Obgleich sich der Harnstoff als Diamin von zwei Molecülen Ammoniak ableitet — er ist als ein Diamin des Carbonyls: CO, aufzufassen: $N^2\left\{\begin{matrix}H^4\\CO\end{matrix}\right.$; daher die Bezeichnung Carbonylamid oder Carbamid —, so vereinigt er sich doch nur mit je einem Molecül einer einbasischen Säure, und zwar durch directe Addition, zu Salzen. Es findet die Einsäurigkeit des Harnstoffs darin eine Erklärung, dass die elektronegative Carbonylgruppe: CO, den elektropositiven, basischen Charakter der einen Amidgruppe: NH^2, aufhebt, so dass nur die andere Amidgruppe nur noch in genügendem Grade ihre basische Natur bewahrt.

Die Salze des Harnstoffs zeigen alle saure Reaction. Sie besitzen ferner grosse Neigung, namentlich in wässeriger Lösung, zu zerfallen in Ammoniaksalz, Kohlensäureanhydrid und freien Harnstoff.

Der salzsaure Harnstoff: $CO(NH^2)^2.HCl$, ist zerfliesslich. Der salpetersaure Harnstoff: $CO(NH^2)^2.HNO^3$, ist von den Harnstoffsalzen das beständigste und charakteristischste. Er wird aus nicht zu verdünnter Harnstofflösung durch starke Salpetersäure in glänzenden, farblosen Blättchen oder in rhombischen oder sechsseitigen Tafeln gefällt. In kalter Salpetersäure ist er schwer löslich. Beim Umkrystallisiren aus Wasser oder aus Salpetersäure wird er nicht verändert. Oxalsaurer Harnstoff: $CO(NH^2)^2.C^2H^2O^4 + 2H^2O$, wird aus nicht zu verdünnter Harnstofflösung durch Oxalsäure in langen, dünnen Blättchen gefällt, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Von Metalloxydverbindungen des Harnstoffs sind nur solche mit Quecksilberoxyd: $CO(NH^2)^2 + HgO$ und $CO(NH^2)^2 + 1\frac{1}{2}HgO$, und mit Silberoxyd: $CO(NH^2)^2 + 1\frac{1}{2}Ag^2O$, bekannt.

Die Verbindungen des Harnstoffs mit Salzen werden beim Verdunsten der gemischten Lösungen der Componenten erhalten.

Harnstoff-Chlornatrium: $[CO(NH^2)^2 + NaCl + H^2O]$, krystallisirt aus eingedampftem menschlichen Harne in glänzenden Prismen aus. Harnstoff-Silbernitrat: $[CO(NH^2)^2 + AgNO^3]$, bildet rhombische Prismen.

Versetzt man eine mässig verdünnte Harnstofflösung mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, dessen Zusammensetzung je nach der Concentration wechselt, z. B.

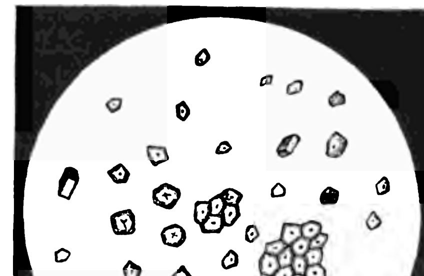
Stärkeähnliche Stoffe: $(C^6H^{10}O^5)^n$.

Als stärkeähnliche Stoffe bezeichnet man einige organische Verbindungen der Formel $(C^6H^{10}O^5)^n$, welche in ihren Eigenschaften in der Mitte stehen zwischen der Stärke und den Gummiarten. Sie zeigen nicht die organisirte Structur wie die Stärke, liefern mit Wasser gekocht keinen Kleister und erleiden durch Jodlösung keine Blaufärbung. Zu diesen stärkeähnlichen Stoffen zählt das **Inulin**, das **Lichenin**, das **Glycogen** und das **Paramylum**.

Fig. 73.

Hirsestärke, 300 fache Vergr.

Fig. 74.



Buchweizenstärke, 300 fache Vergr.

Inulin: $C^6H^{10}O^5 + xH^2O$ (Helenin, Alantin, Dahlin, Synantherin, Sinistrin), findet sich an Stelle von Stärke in den unterirdischen Theilen vieler Compositen; besonders reich sind daran die Wurzeln von *Inula helenium, Taraxacum officinale, Carlina acaulis, Cichorium intybus*, die Knollen der Dahlien, der Helianthusarten etc.

Zur Darstellung des Inulins zerreibt man die Knollen von Dahlien oder von *Helianthus tuberosus* zu einem gleichmässigen Brei und wäscht daraus auf einem feinen Haarsiebe unter einem schwachen Strahle kalten Wassers das Inulin aus. Aus der abfliessenden milchigen Flüssigkeit setzt sich allmälig das Inulin ab. Scheidet es sich zu langsam ab, so erhitzt man die gesammte Flüssigkeit zum Kochen, trennt das abgeschiedene Eiweiss durch Coliren und stellt alsdann die Lösung einige Tage bei Seite.

Schneller erfolgt die Abscheidung des Inulins aus dieser Lösung, wenn man dieselbe in einer Kältemischung zum Gefrieren bringt. Nach dem Aufthauen scheidet sich alsdann das Inulin zunächst als ein gefärbter Niederschlag ab; derselbe ist zur weiteren Reinigung in heissem Wasser zu lösen, die Lösung zu filtriren und dann abermals zum Gefrieren zu bringen. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis sich das Inulin rein weiss ausscheidet.

Bei Anwendung letzterer Darstellungsmethoden können die zerkleinerten Dahlia- oder Helianthusknollen, oder auch die Wurzel von *Inula helenium*

direct mit Wasser, unter Zusatz von etwas kohlensaurem Calcium (um die Einwirkung der Pflanzensäuren auf das Inulin zu verhindern), ausgekocht werden.

Das Inulin bildet ein weisses, stärkeähnliches Pulver oder eine hornartige, mattweisse Masse ohne Geruch und Geschmack. Bei 100° getrocknet, besitzt es die Zusammensetzung $6(C^6H^{10}O^5) + H^2O$. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in kochendem. In Alkohol ist es nahezu, in Aether vollständig unlöslich. Die wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. Die heisse wässerige Lösung des Inulins bildet beim Erkalten keinen Kleister. Jodlösung färbt das Inulin gelb. Mit verdünnter Schwefelsäure, oder längere Zeit mit Wasser gekocht, geht es in Fruchtzucker über. Salpetersäure verwandelt es in Ameisensäure, Glycolsäure, Oxalsäure und Traubensäure.

Das Inulin findet Verwendung zur Herstellung von Brod für Diabetiker.

Lichenin: $(C^6H^{10}O^5)^n$ (Moosstärke), kommt in vielen Flechten, namentlich im isländischen Moose vor. Zur Darstellung des Lichenins extrahirt man zerkleinertes isländisches Moos nach einander mit Alkohol, Aether, schwacher Sodalösung, verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser, und kocht es schliesslich mit Wasser aus. Der heisse colirte Auszug gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte, die sich durch Zusatz von Alkohol oder beim Eintrocknen in eine harte, gummiartige, geruch- und geschmacklose Masse verwandelt. Jodlösung färbt das Lichenin gelb oder braun. In kaltem Wasser quillt es gallertartig auf, in heissem Wasser ist es leicht löslich; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Gallerte. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht es in einen gährungsfähigen, bisher nicht näher charakterisirten Zucker über.

Glycogen: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in der thierischen Leber. Nach dem Tode verschwindet es allmälig, indem es in Traubenzucker übergeht. Es ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit löst. In Alkohol ist es unlöslich. Jodlösung färbt es burgunderroth. Verdünnte Säuren und Fermente führen es sehr leicht in Traubenzucker über.

Paramylum: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in Gestalt von Körnchen in dem Infusorium *Euglena viridis*. Es ist der Stärke sehr ähnlich, wird jedoch durch Jod nicht gefärbt. In kaltem Wasser ist es nicht löslich, in kochendem quillt es gallertartig auf.

c. Gummiarten.

Als Gummiarten bezeichnet man eine Anzahl isomerer Kohl[enstoff]hydrate $(C^6H^{10}O^5)^n$, welche amorphe, durchscheinende Massen bilden, d[ie] sich in kaltem Wasser zu schleimigen Flüssigkeiten lösen oder zu Gall[er]ten aufquellen, in Alkohol aber unlöslich sind.

Die als Gummiarten zusammengefassten Kohlehydrate zerfallen na[ch] ihrem Vorkommen und ihren Eigenschaften in zwei Gruppen: d[ie] Pflanzengummiarten und das Stärkegummi.

Die Lösung der im Pflanzenreiche besonders verbreiteten Pflanz[en]gummiarten dreht den polarisirten Lichtstrahl meist nach links, währ[end]

die des künstlich aus Stärke dargestellten Stärkegummis denselben nach rechts ablenkt. Basisch essigsaures Blei fällt nur die Lösungen der Pflanzengummi, nicht die des Stärkegummis. Salpetersäure bildet aus dem Pflanzengummi Schleimsäure, neben Zuckersäure und Oxalsäure, aus dem Stärkegummi dagegen hauptsächlich Oxalsäure, neben wenig Zuckersäure und Weinsäure.

1. Pflanzengummi.

Nach ihrem Verhalten gegen Wasser theilt man die Pflanzengummi ein in eigentliche Gummiarten, die sich in Wasser leicht lösen, und in Pflanzenschleime, die darin nur zu Gallerten aufquellen.

Die natürlich im Pflanzenreiche vorkommenden Gummi- und Schleimarten bestehen meist aus den Kalium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen der betreffenden Kohlehydrate, aus denen letztere erst durch Salzsäure zur Abscheidung gelangen. Es tragen diese Verbindungen daher sämmtlich den Charakter einer schwachen Säure.

Arabisches Gummi.
Gummi arabicum.

Als arabisches Gummi bezeichnet man die durch Eintrocknen an der Luft erhärteten Ausschwitzungen verschiedener tropischer Acacia- und Mimosaarten. Dasselbe bildet farblose oder mehr oder minder gelb gefärbte, durchsichtige, rundliche, amorphe Massen mit muschligem, glasglänzendem Bruche. In Wasser löst sich dasselbe (etwa 1 : 1) zu einer dicken, klebrigen, fast geruch- und geschmacklosen, sauer reagirenden Flüssigkeit — *Mucilago Gummi arabici* —. In Alkohol und in Aether ist es unlöslich.

Das arabische Gummi besteht im Wesentlichen aus den sauren Calcium- und Kaliumsalzen einer schwachen, als Arabin, Arabinsäure oder Gummisäure bezeichneten Säure. Beim Glühen verbleibt daher ein etwa 3 bis 4 Proc. betragender Aschenrückstand.

Um das reine Arabin aus dem arabischen Gummi darzustellen, säuert man die concentrirte wässerige Lösung desselben stark mit Salzsäure an und setzt alsdann Alkohol zu. Der hierdurch gebildete Niederschlag ist durch wiederholtes Lösen in Wasser und etwas Salzsäure, und Fällen mit Alkohol zu reinigen.

Das Arabin bildet eine weisse, amorphe, glasartig-durchsichtige Masse, welche im lufttrocknen Zustande die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5 + 2H^2O$, bei 100° C. getrocknet $C^6H^{10}O^5 + \frac{1}{2}H^2O$ besitzt. Bei 130° wird das Arabin wasserfrei. Das feuchte, ungetrocknete Arabin löst sich leicht in Wasser, dagegen quillt das getrocknete darin nur gallert-

artig auf. Nach Zusatz von etwas Kalkwasser oder von etwas Kali- oder Natronlauge löst auch das getrocknete Arabin sich leicht wieder in Wasser auf. Die wässerige Lösung des reinen, ungetrockneten Arabins wird durch Alkohol nicht gefällt; erst auf Zusatz von etwas Säure oder Salzlösung tritt Fällung ein. Die wässerige Arabinlösung, ebenso Gummiarabicumlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links.

Das Arabin röthet Lackmuspapier; mit Basen verbindet es sich zu Salzen, von denen die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Arabin in Lactose: $C^6H^{12}O^6$, und in Arabinose oder Gummizucker: $C^6H^{12}O^6$, übergeführt. Durch Salpetersäure wird es zu Schleimsäure oxydirt; nebenbei entsteht Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure. Fehling'sche Kupferlösung (s. Traubenzucker) wird durch Arabin nicht reducirt.

Wird das arabische Gummi längere Zeit auf 120 bis 150° C. erhitzt, so verliert es seine Löslichkeit in Wasser und quillt alsdann darin nur auf. Scheidet man aus derartigem Gummi das Arabin aus, so erhält man dasselbe als eine voluminöse, sauer reagirende Masse, die sich auch im feuchten Zustande nicht in Wasser löst, sondern darin nur aufquillt. Man hat letztere Verbindung daher, zum Unterschiede von dem in Wasser löslichen Arabin, als Metarabin, oder auch als Metarabinsäure, Metagummisäure, Cerasin, Cerasinsäure bezeichnet. Beim Lösen in Kalkwasser oder Natronlauge geht das Metarabin wieder in gewöhnliches Arabin über. Metarabin scheidet sich auch ab beim Uebergiessen von concentrirter Gummilösung mit concentrirter Schwefelsäure, oder wenn man 25 g arabisches Gummi mit 50 ccm starken Alkohols, 10 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure 24 Stunden in Berührung lässt.

Das arabische Gummi findet wegen der dickflüssigen, klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung Anwendung als Verdickungsmittel, zum Kleben, zur Herstellung von Oel- und Harzemulsionen etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des naturellen Gummi arabicum ergiebt sich zur Genüge durch das Aeussere, die Form und Farbe der einzelnen Stücke, sowie die vollkommene Löslichkeit in Wasser.

Zum Nachweise von Dextrin in gepulvertem Gummi oder in Gummilösung erwärme man eine Probe der zu prüfenden Gummilösung mit einem gleichen Volume Fehling'scher Kupferlösung (s. Traubenzucker) einige Zeit im Wasserbade. Das käufliche Dextrin bewirkt eine mehr oder minder starke Abscheidung von rothem Kupferoxydul, wogegen Gummi entweder gar nicht, oder doch nur in sehr geringem Maasse reducirend wirkt. Zum Vergleiche führe man die gleiche Reaction mit notorisch reinem Gummi aus.

Kirschgummi.

(Cerasin.)

Das aus dem Stamme der Obstbäume, der Kirschen, Pflaumen, Aprikosen etc. sich ausscheidende Gummi ist ein Gemenge aus dem in Wasser löslichen Cal-

ciumsalze des Arabins und dem darin nur aufquellenden des Metarabins. Beide Salze können durch kaltes Wasser von einander getrennt werden.

Ein dem Kirschgummi (Cerasin) sehr ähnliches, wenn nicht damit identisches Gummi findet sich auch in den normalen Zuckerrüben — Rübengummi: $2 C^6H^{10}O^5 + H^2O$, früher auch Metapectinsäure genannt —.

Traganthgummi.
(Traganthin.)

Das Traganthgummi besteht aus den an der Luft erhärteten Ausschwitzungen verschiedener in Kleinasien, Persien, Griechenland etc. heimischen Astragalusarten. Die Form und Farbe des Traganths ist eine verschiedene — hornartige, blättrige oder wurmförmige Stücke —. Der Traganth enthält die Calcium-, Kalium- und Magnesiumsalze von etwa 8 bis 10 Proc. Arabin (in Wasser löslicher Theil) und von etwa 60 bis 70 Proc. Traganthin (in Wasser zu einer Gallerte nur aufquellender Theil). Ausser diesen beiden Verbindungen enthält er Wasser, etwas Stärke und Cellulose, sowie kleine Mengen stickstoffhaltiger Substanzen.

Der Traganth dient als Bindemittel bei der Herstellung von Pillen, Dragées, Räucherkerzen, Sprengkohle etc.

Dem Traganth sehr nahe steht das Bassoragummi, welches aus den Salzen des Arabins und eines als Bassorin bezeichneten, dem Traganthin und Cerasin sehr ähnlichen, schleimartigen Stoffes besteht.

Pflanzenschleime.

Als Pflanzenschleime oder vegetabilische Gallerten bezeichnet man Stoffe, welche in zahlreichen Pflanzen vorkommen und in Folge dessen bewirken, dass die betreffenden Pflanzentheile beim Uebergiessen mit kaltem oder warmem Wasser schleimige Flüssigkeiten liefern. Die Natur dieser Pflanzenschleime ist bis jetzt nur wenig erforscht; sie scheinen jedoch in naher Beziehung zu stehen einestheils zur Cellulose, anderentheils zum Arabin.

Derartige Pflanzenschleime finden sich z. B. in den Knollen verschiedener Orchisarten (Salep), in den Quittenkernen, im Leinsamen, Flohsamen, in den Cubeben, in der Althäawurzel, in verschiedenen Fucusarten (Caragheen) etc.

Pectinstoffe.

Als Pectinstoffe oder als Pectinkörper bezeichnet man eine Reihe wenig charakterisirter, stickstofffreier, im Pflanzenreiche weit verbreiteter Substanzen, welche namentlich in fleischigen Früchten und Wurzeln (Rüben) vorkommen. Dieselben stehen zu den Kohlehydraten, und hiervon speciell zu den Gummiarten und Pflanzenschleimen, in naher Beziehung, jedoch ist ihre Kenntniss bisher noch als eine sehr lückenhafte zu bezeichnen.

Als die Grundsubstanz der Pectinstoffe nimmt man die in Wasser völlig unlösliche Pectose an, welche auf den Zellwänden der unreifen Früchte und der Rüben abgelagert ist. Durch den Reifungsprocess, durch Kochen mit

Wasser, durch Fermente, durch Einwirkung verdünnter Säuren oder ätzender Alkalien erleidet die Pectose mannigfache Umwandlungen. Die hierbei entstehenden, bis jetzt nur ungenügend individualisirten Umwandlungsproducte, das Pectin, das Parapectin, das Metapectin, die Pectinsäure, die Parapectinsäure, die Pectosinsäure, sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil quellen sie nur darin auf oder es gelatiniren die erzielten Lösungen beim Erkalten. Die als Endproduct dieser Umwandlungen auftretende Metapectinsäure scheint mit dem Arabin oder Metarabin identisch zu sein.

2. Stärkegummi.

Dextrin.

Als Stärkegummi oder Dextrin bezeichnet man amorphe, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliche, rechtsdrehende Substanzen, welche als Zwischenproducte entstehen bei der Umwandlung von Stärke in Traubenzucker. Die Ueberführung der Stärke in Dextrin kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Sie geschieht, wie bereits früher (s. Stärke) erwähnt, durch Erhitzen von Stärke auf 200° C., durch Einwirkung von Diastase, sowie von organischen und anorganischen Säuren auf Stärke. Als Endproduct dieser Einwirkungen resultirt Traubenzucker, bezüglich Maltose (bei der Diastasewirkung). Die als Zwischenproducte sich bildenden Dextrine treten hierbei in verschiedenen, allmälig in einander übergehenden Modificationen auf, die sich besonders in dem Verhalten gegen Jodlösung von einander unterscheiden. Als erstes Umwandlungsproduct der Stärke tritt hierbei wahrscheinlich zunächst Amylogen (s. S. 616) auf, als zweites das Amylodextrin (s. S. 616) — beide werden durch Jod blau gefärbt —, als weitere das durch Jod rothbraun gefärbt werdende Erythrodextrin (α-Dextrin) und das durch Jodlösung nicht mehr verändert werdende Achroodextrin (β-Dextrin). Als weitere Umwandlungsproducte des Achroodextrins sind alsdann das Maltodextrin (γ-Dextrin), die Maltose, bezüglich der Traubenzucker aufzufassen.

Das käufliche Dextrin, gewöhnlich schlechtweg Dextrin genannt, besteht im Wesentlichen aus Achroodextrin, dem wechselnde Mengen von Erythrodextrin und auch von Traubenzucker beigemengt sind.

Käufliches Dextrin.

Dextrinum.

Geschichtliches. Das Dextrin ist zuerst von Vauquelin (1811) beobachtet und alsdann von Persoz und Payen (1833) näher untersucht worden.

Das Dextrin findet sich im Blute der Fleisch- und Pflanzenfresser, im Harne der Diabetiker und im Pferdefleische. Ob dasselbe im Pflanzenreiche vorkommt, ist nicht mit Sicherheit festgestellt.

Darstellung. a) Durch Rösten. Um das Stärkemehl durch Röstung in Dextrin überzuführen, erhitzt man fein gepulverte Weizenstärke in einer mit Rührwerk versehenen Trommel von Eisenblech unter fortwährendem Drehen längere Zeit auf etwa 230 bis 260° C. Das Erhitzen geschieht entweder im Oelbade oder durch mässiges directes Feuer.

Das auf diese Weise bereitete, durch weitere Zersetzungsproducte gelblichbraun gefärbte Dextrin wird als Röstgummi, geröstete Stärke oder auch als Leiocome bezeichnet.

b) Durch Einwirkung von Säuren. 1000 Thle. Stärke werden mit 300 Thln. Wasser und 2 Thln. Salpetersäure von 1,36 specif. Gewichte innig gemischt, die so erzielte plastische Masse in Tafeln oder Kuchen geformt und letztere alsdann, nach dem Austrocknen bei 60 bis 80° C., 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° C. erhitzt.

c) Officinelles Dextrin. 150 Thle. Kartoffelstärke werden mit einer Lösung von 4 Thln. krystallisirter Oxalsäure in 750 Thln. Wasser innig gemischt und das Gemenge im Dampfbade in einem bedeckten Gefässe unter öfterem Umrühren so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten durch Zusatz von Jodlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Da von der Dextrinlösung etwas Jod aufgenommen wird, ohne dass dadurch eine Färbung eintritt, so ist es erforderlich, erst die Sättigung der Flüssigkeit mit Jod abzuwarten und dann noch einen kleinen Ueberschuss an Jodlösung zuzufügen.

Wird durch Jodlösung kein Stärkemehl mehr angezeigt, so füge man der Flüssigkeit so viel fein vertheiltes kohlensaures Calcium zu, dass die freie Säure neutralisirt wird, lasse hierauf absetzen und dampfe die filtrirte Lösung im Dampfbade so weit ein, bis die Masse nicht mehr an den Fingern anhaftet. Sodann werde sie in dünne Lamellen ausgezogen und bei mässiger Wärme getrocknet.

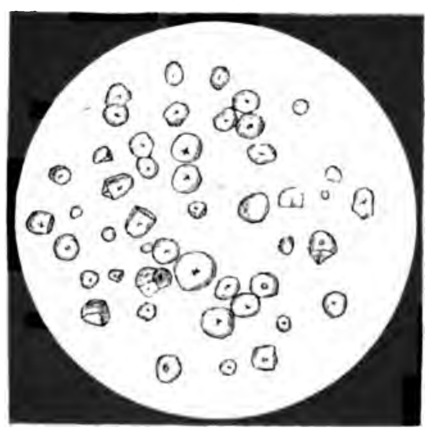
d) Reines Dextrin. Das auf die eine oder die andere Weise dargestellte Dextrin enthält immer Traubenzucker beigemengt. Um es davon zu befreien, koche man es zunächst mit Alkohol einige Male aus, löse es dann in wenig Wasser und fälle es hierauf mit Alkohol wieder aus. Das Lösen und Wiederfällen ist einige Male zu wiederholen und schliesslich das reine Dextrin bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen, da feuchtes Dextrin schon über 70° C. zum Theil in Traubenzucker übergeht.

Eigenschaften. Das durch Rösten dargestellte Dextrin bildet ein gelblich-braunes Pulver, das durch Säuren bereitete fast farblose, gummiartige Stücke mit muscheligem Bruche, oder ein weisses, im Aeusseren der Stärke ähnliches Pulver. Es löst sich in etwa der gleichen Menge Wasser zu einer schleimigen, geruchlosen, neutral reagirenden Flüssigkeit von fadem oder sehr schwach süsslichem Geschmacke. Die wässerige Dextrinlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts. In Alkohol und in Aether ist das Dextrin unlöslich.

Bei längerem Liegen an der Luft nimmt das Dextrin 2 Mol. Wasser auf; seine Zusammensetzung entspricht dann der Formel $C^6H^{10}O^5 + 2H^2O$. Verdünnte Säuren führen es in Traubenzucker über, Diastase in Maltose. Salpetersäure bildet daraus Oxalsäure, sowie etwas Zuckersäure und Weinsäure, jedoch keine Schleimsäure. Salpeter-Schwefelsäure erzeugt ein in Wasser unlösliches Dinitrodextrin: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$. Jod wird in kleiner Menge von Dextrinlösung aufgenommen, ohne dass eine Fär-

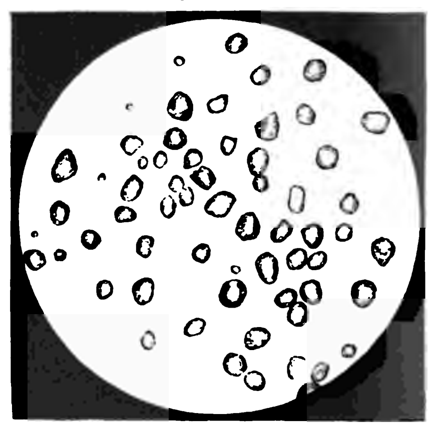
Die Marantastärke bildet ein feines, mattweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Thln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, durchsichtigen Schleim liefert. Unter dem Mikroskope erscheint die Marantastärke in ovaler, eiförmiger, jedoch nicht mathematisch regelmässiger Gestalt. Die einzelnen Körnchen haben einen Durchmesser von 0,01 bis 0,05 mm; sie sind mithin viel kleiner als die der häufig zur Verfälschung benutzten Kartoffelstärke. In den einzelnen Körnchen liegt der Kern meist gegen das stumpfere Ende zu, seltener in der Mitte. Die Schichtung ist eine sehr deutliche und zwar excentrische (Fig. 58 bis 60).

Fig. 62.



Stärke von Manihot utilissima, 300fache Vergr.

Fig. 63.



Arrowroot, falsches Cassavamehl, aus dem Stamm von Manihot utilissima, 300fache Vergr.

Unter der Bezeichnung ostindisches Arrowroot (Malabar-, Bombay-Tikorarrowroot), bisweilen auch fälschlicherweise als Marantastärke, kommt im Handel das Stärkemehl aus den Wurzelstöcken verchiedener Curcumaarten vor, besonders von *Curcuma leucorrhiza* und *C. angustifolia*. Das Curcumastärkemehl erscheint unter dem Mikroskope in flachen, elliptischen oder eiförmigen Körnchen, die an dem einen Ende abgestumpft sind, an dem anderen dagegen in eine stumpfe Spitze auslaufen (Fig. 61). Der Kern liegt ganz nahe der Spitze. Die Schichtung ist in hohem Maasse, und zwar halbmondförmig, ausgeprägt.

Das brasilianische Arrowroot (Tapiocca-, Kassava-, Manihotstärke), welches aus den blausäurehaltigen (vermuthlich in Folge eines Gehaltes an Amygdalin) Knollen von *Manihot utilissima*, einer in Brasilien heimischen Euphorbiacee, gewonnen wird, besteht ursprünglich aus 2, 3 oder 4 zusammenhängenden Körnchen, welche sich beim Trocknen von einander trennen und dann unter dem Mikroskope eine paukenförmige Gestalt zeigen. Häufig erscheinen die Körnchen an der Basis

durch zwei bis vier einander sich schneidende Flächen abgestumpft. Der Kern ist ein centraler und die Schichtung eine concentrische (Fig. 62).

Prüfung. Das Arrowroot bilde ein mattweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Thln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, schwach bläulich-weissen, geruchlosen Schleim liefert. Die mit 10 Thln. einer Mischung aus 2 Thln. Salzsäure (specif. Gew. 1,124) und 1 Thl. Wasser zehn Minuten lang geschüttelte Marantastärke setze sich zum grössten Theil unverändert, pulverig wieder ab; es entstehe hierbei weder eine Gallerte, noch trete ein krautartiger, auf Kartoffelstärke hinweisender Geruch auf.

Die Aechtheit der Marantastärke — nach der Pharm. germ. soll nur das Stärkemehl von *Maranta arundinacea* arzneilich angewendet werden —, sowie die Abwesenheit fremder Stärkearten, besonders von Kartoffelstärke, ist durch die mikroskopische Prüfung (300- bis 400fache Vergrösserung) zu constatiren (vergl. obige Abbildungen).

Die Arrowrootstärke findet nur arzneiliche Anwendung.

Sago.

Die Sagostärke wird aus dem Stammmarke der auf den südasiatischen und australischen Inseln weit verbreiteten Sagopalmen, besonders des *Matroxylon Sagu*, gewonnen. Zu diesem Zwecke wird das Stärkemehl aus dem Marke der zerkleinerten Stämme, ähnlich wie bei der Darstellung der Kartoffelstärke, durch Wasser ausgewaschen und durch Abschlämmen und Coliren gereinigt. Um die so gewonnene Palmenstärke oder das Sagomehl in den gekörnten Zustand: Sagokörner, überzuführen, wird es noch feucht durch Siebe von verschiedener Maschenweite gedrückt; die auf diese Weise erhaltenen eckigen Körner werden alsdann auf sehr primitiv eingerichteten Schüttelvorrichtungen abgerundet, die gleich grossen Stücke durch Absieben von einander getrennt und letztere schliesslich auf eisernen Pfannen bei gelindem Kohlenfeuer und unter fortwährendem Umrühren getrocknet. Hierbei wird ein Theil des Stärkemehls verkleistert, wodurch der Rest der Stärke zu durchscheinenden, harten Körnern zusammenklebt.

Der Sago, welcher somit aus zum Theil unveränderten, zum Theil verkleisterten Palmstärkekörnern besteht, kommt in mehreren nach Farbe, Feinheit und Herkunft unterschiedenen Sorten im Handel vor. Der ostindische Sago bildet gewöhnlich harte, runde, etwa hirsekorngrosse, durchscheinende Körnchen von rein weisser (Perlsago), gelblicher oder röthlicher Farbe. In Wasser quellen die Sagokörner allmälig auf und es können dann leicht die charakteristischen Formen der Stärkekörner (Fig. 64) erkannt werden. Die Palmstärkekörner besitzen eine unregelmässig eirunde Gestalt. Häufig sind sie etwas verlängert, auch wohl an dem einen Ende abgeflacht. Ihr Durchmesser beträgt 0,03 bis 0,07 mm. Der Kern ist meist excentrisch, ebenso auch die deutlich hervortretende Schichtung. Viele der Palmstärkekörner sind eigenthümlich zusammengesetzt, indem an dem Hauptkorne noch ein oder zwei höckerartige, flachgewölbte Nebenkörner angewachsen sind (Fig. 64).

Der inländische, aus Kartoffelstärke fabricirte Sago, welcher häufig dem ächten substituirt wird, besteht ganz aus aufgequollenen Stärkekörnern, deren mikroskopische Form leicht den Ursprung derselben erkennen lässt.

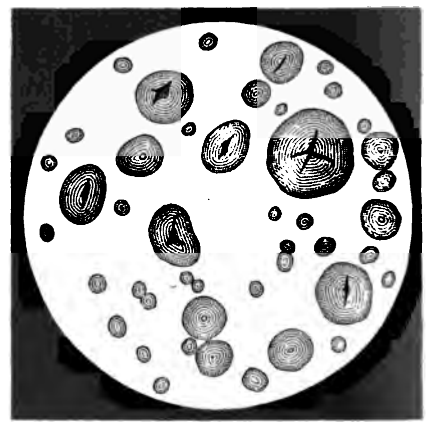
Die Stärkekörner des Roggens und der Gerste haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denen des Weizens. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als grosse und kleine, linsenförmige Körnchen, die nur verhältnissmässig wenig Uebergänge zwischen beiden Grössen zeigen. Der Durchmesser der grösseren

Fig. 64.



Stärke von ächtem Sago, partiell verkleistert, 300fache Vergr.

Fig. 65.

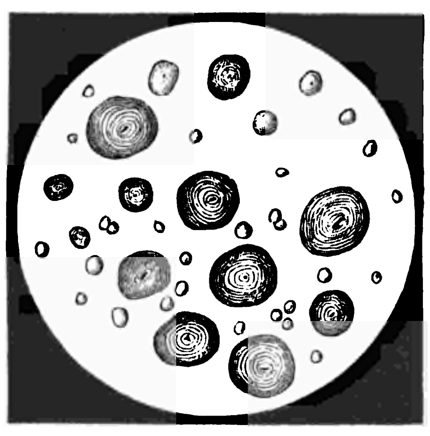


Roggenstärke, 300fache Vergr.

Roggenstärkekörner beträgt 0,037 bis 0,053 mm, der der grösseren Gerstenstärkekörner 0,026 mm. Der Kern ist ein centraler, die Schichtung eine concentrische. Die Gerstenstärkekörner und besonders die Roggenstärkekörner zeigen häufig eine drei- bis vierstrahlige Kernspalte (Fig. 65 u. Fig. 66).

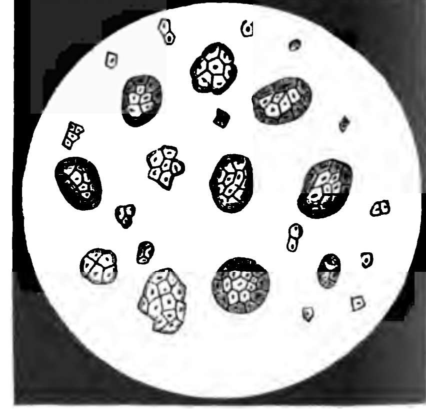
Die Haferstärke besteht aus kugeligen oder eiförmigen, aus vielkantigen oder gerundeten, kernlosen Theilkörnchen zusammengesetzten Körnern

Fig. 66.



Gerstenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 67.



Haferstärke, 300fache Vergr.

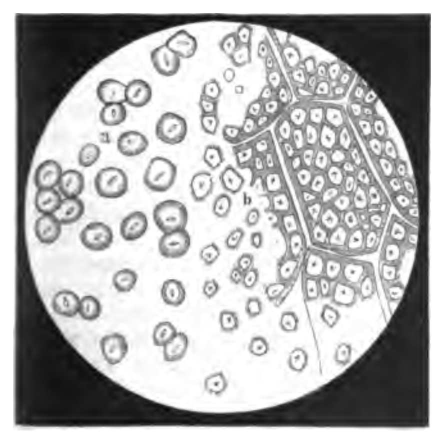
von 0,02 bis 0,04 mm Durchmesser. Die neben den zusammengesetzten Körnern vorkommenden einfachen Körner haben ebenfalls kugelige oder eiförmige Gestalt (Fig. 67).

Die **Maisstärke** erscheint unter dem Mikroskope als eckige, zum Theil auch abgerundete Körner von 0,01 bis 0,03 mm Durchmesser. Dieselben zeigen meist einen strahligen oder sternförmigen Kern, aber keine Schichtung (Fig. 68).

Zur Gewinnung der Maisstärke werden die eingeweichten, zuvor während kurzer Zeit in schwache Gährung versetzten Maiskörner zerquetscht, die Masse in einen gleichmässigen Brei verwandelt und alsdann die Stärke, ähnlich der Weizenstärke, in Cylindersieben oder in Waschtrommeln ausgewaschen. Um die so erhaltene milchige Flüssigkeit von dem beigemengten Kleber vollständig zu befreien, lässt man dieselbe über eine lange, aus Schiefertafeln zusammengefügte, wenig geneigte schiefe Ebene fliessen. Hierbei setzen sich die specifisch schwereren Stärkekörner zunächst zu Boden, während die leichteren Proteïnstoffe weiter fortgeführt werden.

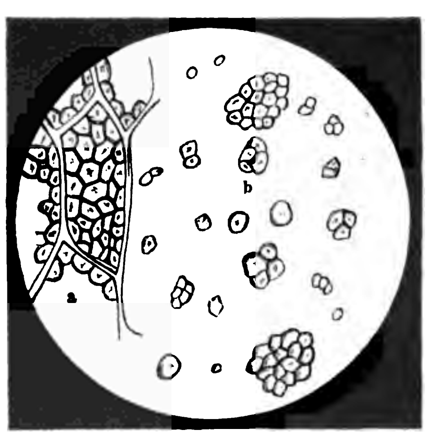
Die Maisstärke findet zu ähnlichen Zwecken wie die gewöhnliche Stärke Verwendung. In feinpulverisirtem Zustande dient sie unter dem Namen **Maizena** als Nahrungsmittel.

Fig. 68.



Maisstärke, 300fache Vergr.
a. aus dem äusseren, hornartigen Theile.
b. aus dem inneren, mehligen Theile.

Fig. 69.



Reisstärke, 300fache Vergr.
a. ein Stück Zellgewebe.
b. freie Stärkekörner.

Die **Reisstärke**, *Amylum oryzae*, besteht aus einfachen und zusammengesetzten Stärkekörnern. Die einfachen Reisstärkekörnchen sind sehr kleine, scharf vielkantige, häufig mit starker Kernhöhle versehene Gebilde; die zusammengesetzten bilden eiförmige, aus scharfen Theilkörnchen bestehende Massen (Fig. 69).

Die Darstellung der Reisstärke, welche jetzt vielfach zum Steifen der Wäsche und auch als Nahrungsmittel dient, geschieht ähnlich wie die der Maisstärke. Das Aufweichen der Reiskörner geschieht jedoch durch Wasser, dem $^1/_3$ bis $^1/_2$ Proc. Natriumhydroxyd zugesetzt ist.

vorläufig noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Am reichlichsten findet es sich im Muskelfleische und in dem daraus dargestellten Fleischextracte. Künstlich wird es erhalten durch anhaltende Einwirkung von Natriumamalgam auf Harnsäure oder Xanthin. Es krystallisirt in farblosen, mikroskopischen Krystallnadeln, welche in kaltem Wasser schwer (aber beträchtlich leichter als Xanthin), in heissem Wasser leichter löslich sind. Mit Säuren, Basen und Salzen vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen. Mit Salpetersäure abgedampft, giebt es eine ähnliche Reaction wie das Xanthin. Silbernitrat scheidet aus der heissen, salpetersauren Lösung des Sarkins salpetersaures Silber-Sarkin: $C^5H^4N^4O, AgNO^3$, aus als eine in Wasser unlösliche, in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Guanin: $C^5H^5N^5O$, ist ein Bestandtheil der meisten Guanosorten (etwa $^3/_4$ Proc.), der Excremente der Kreuzspinne, der Leber und der Pankreasdrüse des Ochsen und der Schuppen des Weissfisches. Als Concretion kommt es im Schweinefleische bei der sogenannten Guaningicht vor.

Zur Darstellung des Guanins kocht man in Wasser vertheilten Guano mit Kalkmilch so oft aus, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt erscheint. Der nach wiederholtem Auskochen verbleibende, im Wesentlichen aus Harnsäure und Guanin bestehende Rückstand wird alsdann so oft mit kohlensaurer Natriumlösung ausgekocht, als in dem Filtrate auf Zusatz von Salzsäure noch ein Niederschlag entsteht. Die vereinigten, filtrirten Auszüge werden hierauf mit essigsaurem Natrium und Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, der entstandene Niederschlag gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Harnsäure bleibt hierbei grösstentheils ungelöst, während das Guanin als salzsaures Salz in Lösung geht und beim Verdunsten sich ausscheidet. Aus dem salzsauren Guanin kann das Guanin durch Ammoniak abgeschieden und durch Wiederauflösen in heisser Salpetersäure und abermaliges Zerlegen des beim Erkalten sich ausscheidenden salpetersauren Guanins mit Ammoniak gereinigt werden.

Das Guanin ist ein weisses, amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches sich mit Säuren, Basen und Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigt. Salpetrige Säure führt es in Xanthin über; Salzsäure und chlorsaures Kalium zerlegen es in Guanidin (s. S. 580), Parabansäure und Kohlensäureanhydrid.

Carnin: $C^7H^8N^4O^3 + H^2O$, ist im Muskelfleische und in dem daraus bereiteten Fleischextracte (etwa 1 Proc.) vorhanden. Zur Darstellung desselben wird die Lösung des Fleischextractes in der sechsfachen Menge Wassers mit Barytwasser genau ausgefällt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, der dadurch entstandene Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht und aus den heissen Auszügen das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist alsdann auf ein kleines Volum einzudampfen, mit concentrirter Silbernitratlösung zu fällen, die ausfallende Silberverbindung des Carnins zur Entfernung des Chlorsilbers mit Ammoniak zu digeriren, das Ungelöste in heissem Wasser zu vertheilen und durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen.

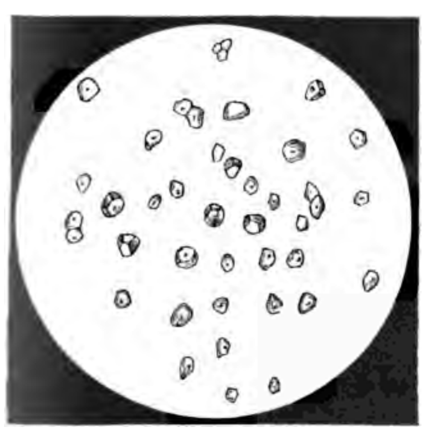
Das Carnin, welches ein Atom Sauerstoff mehr enthält als das Theobromin, bildet kreideweisse, neutral reagirende, mikroskopische Kryställchen, die schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser löslich sind. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen.

Ueber das dem Carnin und Xanthin nahestehende Theobromin und Caffein s. dort.

Stärkeähnliche Stoffe: $(C^6H^{10}O^5)^n$.

Als stärkeähnliche Stoffe bezeichnet man einige organische Verbindungen der Formel $(C^6H^{10}O^5)^n$, welche in ihren Eigenschaften in der Mitte stehen zwischen der Stärke und den Gummiarten. Sie zeigen nicht die organisirte Structur wie die Stärke, liefern mit Wasser gekocht keinen Kleister und erleiden durch Jodlösung keine Blaufärbung. Zu diesen stärkeähnlichen Stoffen zählt das Inulin, das Lichenin, das Glycogen und das Paramylum.

Fig. 73.



Hirsestärke, 300fache Vergr.

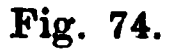
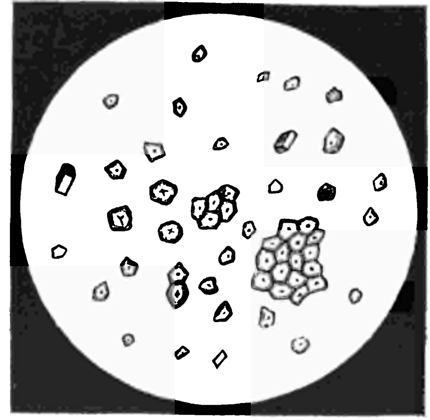


Fig. 74.



Buchweizenstärke, 300fache Vergr.

Inulin: $C^6H^{10}O^5 + xH^2O$ (Helenin, Alantin, Dahlin, Synantherin, Sinistrin), findet sich an Stelle von Stärke in den unterirdischen Theilen vieler Compositen; besonders reich sind daran die Wurzeln von *Inula helenium*, *Taraxacum officinale*, *Carlina acaulis*, *Cichorium intybus*, die Knollen der Dahlien, der Helianthusarten etc.

Zur Darstellung des Inulins zerreibt man die Knollen von Dahlien oder von *Helianthus tuberosus* zu einem gleichmässigen Brei und wäscht daraus auf einem feinen Haarsiebe unter einem schwachen Strahle kalten Wassers das Inulin aus. Aus der abfliessenden milchigen Flüssigkeit setzt sich allmälig das Inulin ab. Scheidet es sich zu langsam ab, so erhitzt man die gesammte Flüssigkeit zum Kochen, trennt das abgeschiedene Eiweiss durch Coliren und stellt alsdann die Lösung einige Tage bei Seite.

Schneller erfolgt die Abscheidung des Inulins aus dieser Lösung, wenn man dieselbe in einer Kältemischung zum Gefrieren bringt. Nach dem Aufthauen scheidet sich alsdann das Inulin zunächst als ein gefärbter Niederschlag ab; derselbe ist zur weiteren Reinigung in heissem Wasser zu lösen, die Lösung zu filtriren und dann abermals zum Gefrieren zu bringen. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis sich das Inulin rein weiss ausscheidet.

Bei Anwendung letzterer Darstellungsmethoden können die zerkleinerten Dahlia- oder Helianthusknollen, oder auch die Wurzel von *Inula helenium*

direct mit Wasser, unter Zusatz von etwas kohlensaurem Calcium (um die Einwirkung der Pflanzensäuren auf das Inulin zu verhindern), ausgekocht werden.

Das Inulin bildet ein weisses, stärkeähnliches Pulver oder eine hornartige, mattweisse Masse ohne Geruch und Geschmack. Bei 100° getrocknet, besitzt es die Zusammensetzung $6(C^6H^{10}O^5) + H^2O$. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in kochendem. In Alkohol ist es nahezu, in Aether vollständig unlöslich. Die wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. Die heisse wässerige Lösung des Inulins bildet beim Erkalten keinen Kleister. Jodlösung färbt das Inulin gelb. Mit verdünnter Schwefelsäure, oder längere Zeit mit Wasser gekocht, geht es in Fruchtzucker über. Salpetersäure verwandelt es in Ameisensäure, Glycolsäure, Oxalsäure und Traubensäure.

Das Inulin findet Verwendung zur Herstellung von Brod für Diabetiker.

Lichenin: $(C^6H^{10}O^5)^n$ (Moosstärke), kommt in vielen Flechten, namentlich im isländischen Moose vor. Zur Darstellung des Lichenins extrahirt man zerkleinertes isländisches Moos nach einander mit Alkohol, Aether, schwacher Sodalösung, verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser, und kocht es schliesslich mit Wasser aus. Der heisse colirte Auszug gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte, die sich durch Zusatz von Alkohol oder beim Eintrocknen in eine harte, gummiartige, geruch- und geschmacklose Masse verwandelt. Jodlösung färbt das Lichenin gelb oder braun. In kaltem Wasser quillt es gallertartig auf, in heissem Wasser ist es leicht löslich; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Gallerte. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht es in einen gährungsfähigen, bisher nicht näher charakterisirten Zucker über..

Glycogen: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in der thierischen Leber. Nach dem Tode verschwindet es allmälig, indem es in Traubenzucker übergeht. Es ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit löst. In Alkohol ist es unlöslich. Jodlösung färbt es burgunderroth. Verdünnte Säuren und Fermente führen es sehr leicht in Traubenzucker über.

Paraamylum: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in Gestalt von Körnchen in dem Infusorium *Euglena viridis*. Es ist der Stärke sehr ähnlich, wird jedoch durch Jod nicht gefärbt. In kaltem Wasser ist es nicht löslich, in kochendem quillt es gallertartig auf.

c. Gummiarten.

Als Gummiarten bezeichnet man eine Anzahl isomerer Kohlehydrate $(C^6H^{10}O^5)^n$, welche amorphe, durchscheinende Massen bilden, die sich in kaltem Wasser zu schleimigen Flüssigkeiten lösen oder zu Gallerten aufquellen, in Alkohol aber unlöslich sind.

Die als Gummiarten zusammengefassten Kohlehydrate zerfallen nach ihrem Vorkommen und ihren Eigenschaften in zwei Gruppen: die Pflanzengummiarten und das Stärkegummi.

Die Lösung der im Pflanzenreiche besonders verbreiteten Pflanzengummiarten dreht den polarisirten Lichtstrahl meist nach links, während

die des künstlich aus Stärke dargestellten Stärkegummis denselben nach rechts ablenkt. Basisch essigsaures Blei fällt nur die Lösungen der Pflanzengummi, nicht die des Stärkegummis. Salpetersäure bildet aus dem Pflanzengummi Schleimsäure, neben Zuckersäure und Oxalsäure, aus dem Stärkegummi dagegen hauptsächlich Oxalsäure, neben wenig Zuckersäure und Weinsäure.

1. Pflanzengummi.

Nach ihrem Verhalten gegen Wasser theilt man die Pflanzengummi ein in eigentliche Gummiarten, die sich in Wasser leicht lösen, und in Pflanzenschleime, die darin nur zu Gallerten aufquellen.

Die natürlich im Pflanzenreiche vorkommenden Gummi- und Schleimarten bestehen meist aus den Kalium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen der betreffenden Kohlehydrate, aus denen letztere erst durch Salzsäure zur Abscheidung gelangen. Es tragen diese Verbindungen daher sämmtlich den Charakter einer schwachen Säure.

Arabisches Gummi.
Gummi arabicum.

Als arabisches Gummi bezeichnet man die durch Eintrocknen an der Luft erhärteten Ausschwitzungen verschiedener tropischer Acacia- und Mimosaarten. Dasselbe bildet farblose oder mehr oder minder gelb gefärbte, durchsichtige, rundliche, amorphe Massen mit muschligem, glasglänzendem Bruche. In Wasser löst sich dasselbe (etwa 1 : 1) zu einer dicken, klebrigen, fast geruch- und geschmacklosen, sauer reagirenden Flüssigkeit — *Mucilago Gummi arabici* —. In Alkohol und in Aether ist es unlöslich.

Das arabische Gummi besteht im Wesentlichen aus den sauren Calcium- und Kaliumsalzen einer schwachen, als Arabin, Arabinsäure oder Gummisäure bezeichneten Säure. Beim Glühen verbleibt daher ein etwa 3 bis 4 Proc. betragender Aschenrückstand.

Um das reine Arabin aus dem arabischen Gummi darzustellen, säuert man die concentrirte wässerige Lösung desselben stark mit Salzsäure an und setzt alsdann Alkohol zu. Der hierdurch gebildete Niederschlag ist durch wiederholtes Lösen in Wasser und etwas Salzsäure, und Fällen mit Alkohol zu reinigen.

Das Arabin bildet eine weisse, amorphe, glasartig-durchsichtige Masse, welche im lufttrocknen Zustande die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5 + 2H^2O$, bei 100° C. getrocknet $C^6H^{10}O^5 + \frac{1}{2}H^2O$ besitzt. Bei 130° wird das Arabin wasserfrei. Das feuchte, ungetrocknete Arabin löst sich leicht in Wasser, dagegen quillt das getrocknete darin nur gallert-

artig auf. Nach Zusatz von etwas Kalkwasser oder von etwas Kali- oder Natronlauge löst auch das getrocknete Arabin sich leicht wieder in Wasser auf. Die wässerige Lösung des reinen, ungetrockneten Arabins wird durch Alkohol nicht gefällt; erst auf Zusatz von etwas Säure oder Salzlösung tritt Fällung ein. Die wässerige Arabinlösung, ebenso Gummiarabicumlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links.

Das Arabin röthet Lackmuspapier; mit Basen verbindet es sich zu Salzen, von denen die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Arabin in Lactose: $C^6H^{12}O^6$, und in Arabinose oder Gummizucker: $C^6H^{12}O^6$, übergeführt. Durch Salpetersäure wird es zu Schleimsäure oxydirt; nebenbei entsteht Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure. Fehling'sche Kupferlösung (s. Traubenzucker) wird durch Arabin nicht reducirt.

Wird das arabische Gummi längere Zeit auf 120 bis 150° C. erhitzt, so verliert es seine Löslichkeit in Wasser und quillt alsdann darin nur auf. Scheidet man aus derartigem Gummi das Arabin aus, so erhält man dasselbe als eine voluminöse, sauer reagirende Masse, die sich auch im feuchten Zustande nicht in Wasser löst, sondern darin nur aufquillt. Man hat letztere Verbindung daher, zum Unterschiede von dem in Wasser löslichen Arabin, als Metarabin, oder auch als Metarabinsäure, Metagummisäure, Cerasin, Cerasinsäure bezeichnet. Beim Lösen in Kalkwasser oder Natronlauge geht das Metarabin wieder in gewöhnliches Arabin über. Metarabin scheidet sich auch ab beim Uebergiessen von concentrirter Gummilösung mit concentrirter Schwefelsäure, oder wenn man 25 g arabisches Gummi mit 50 ccm starken Alkohols, 10 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure 24 Stunden in Berührung lässt.

Das arabische Gummi findet wegen der dickflüssigen, klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung Anwendung als Verdickungsmittel, zum Kleben, zur Herstellung von Oel- und Harzemulsionen etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des naturellen Gummi arabicum ergiebt sich zur Genüge durch das Aeussere, die Form und Farbe der einzelnen Stücke, sowie die vollkommene Löslichkeit in Wasser.

Zum Nachweise von Dextrin in gepulvertem Gummi oder in Gummilösung erwärme man eine Probe der zu prüfenden Gummilösung mit einem gleichen Volume Fehling'scher Kupferlösung (s. Traubenzucker) einige Zeit im Wasserbade. Das käufliche Dextrin bewirkt eine mehr oder minder starke Abscheidung von rothem Kupferoxydul, wogegen Gummi entweder gar nicht, oder doch nur in sehr geringem Maasse reducirend wirkt. Zum Vergleiche führe man die gleiche Reaction mit notorisch reinem Gummi aus.

Kirschgummi.
(Cerasin.)

Das aus dem Stamme der Obstbäume, der Kirschen, Pflaumen, Aprikosen etc. sich ausscheidende Gummi ist ein Gemenge aus dem in Wasser löslichen Cal-

ciumsalze des **Arabins** und dem darin nur aufquellenden des **Metarabins**. Beide Salze können durch kaltes Wasser von einander getrennt werden.

Ein dem Kirschgummi (Cerasin) sehr ähnliches, wenn nicht damit identisches Gummi findet sich auch in den normalen Zuckerrüben — **Rübengummi**: $2C^6H^{10}O^5 + H^2O$, früher auch **Metapectinsäure** genannt —.

Traganthgummi.
(Traganthin.)

Das Traganthgummi besteht aus den an der Luft erhärteten Ausschwitzungen verschiedener in Kleinasien, Persien, Griechenland etc. heimischen Astragalusarten. Die Form und Farbe des Traganths ist eine verschiedene — hornartige, blättrige oder wurmförmige Stücke —. Der Traganth enthält die Calcium-, Kalium- und Magnesiumsalze von etwa 8 bis 10 Proc. Arabin (in Wasser löslicher Theil) und von etwa 60 bis 70 Proc. Traganthin (in Wasser zu einer Gallerte nur aufquellender Theil). Ausser diesen beiden Verbindungen enthält er Wasser, etwas Stärke und Cellulose, sowie kleine Mengen stickstoffhaltiger Substanzen.

Der Traganth dient als Bindemittel bei der Herstellung von Pillen, Dragées, Räucherkerzen, Sprengkohle etc.

Dem Traganth sehr nahe steht das **Bassoragummi**, welches aus den Salzen des Arabins und eines als Bassorin bezeichneten, dem Traganthin und Cerasin sehr ähnlichen, schleimartigen Stoffes besteht.

Pflanzenschleime.

Als **Pflanzenschleime** oder **vegetabilische Gallerten** bezeichnet man Stoffe, welche in zahlreichen Pflanzen vorkommen und in Folge dessen bewirken, dass die betreffenden Pflanzentheile beim Uebergiessen mit kaltem oder warmem Wasser schleimige Flüssigkeiten liefern. Die Natur dieser Pflanzenschleime ist bis jetzt nur wenig erforscht; sie scheinen jedoch in naher Beziehung zu stehen einestheils zur Cellulose, anderentheils zum Arabin.

Derartige Pflanzenschleime finden sich z. B. in den Knollen verschiedener Orchisarten (Salep), in den Quittenkernen, im Leinsamen, Flohsamen, in den Cubeben, in der Althäawurzel, in verschiedenen Fucusarten (Caragheen) etc.

Pectinstoffe.

Als **Pectinstoffe** oder als **Pectinkörper** bezeichnet man eine Reihe wenig charakterisirter, stickstofffreier, im Pflanzenreiche weit verbreiteter Substanzen, welche namentlich in fleischigen Früchten und Wurzeln (Rüben) vorkommen. Dieselben stehen zu den Kohlehydraten, und hiervon speciell zu den Gummiarten und Pflanzenschleimen, in naher Beziehung, jedoch ist ihre Kenntniss bisher noch als eine sehr lückenhafte zu bezeichnen.

Als die Grundsubstanz der Pectinstoffe nimmt man die in Wasser völlig unlösliche **Pectose** an, welche auf den Zellwänden der unreifen Früchte und der Rüben abgelagert ist. Durch den Reifungsprocess, durch Kochen mit

Wasser, durch Fermente, durch Einwirkung verdünnter Säuren oder ätzender Alkalien erleidet die Pectose mannigfache Umwandlungen. Die hierbei entstehenden, bis jetzt nur ungenügend individualisirten Umwandlungsproducte, das Pectin, das Parapectin, das Metapectin, die Pectinsäure, die Parapectinsäure, die Pectosinsäure, sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil quellen sie nur darin auf oder es gelatiniren die erzielten Lösungen beim Erkalten. Die als Endproduct dieser Umwandlungen auftretende Metapectinsäure scheint mit dem Arabin oder Metarabin identisch zu sein.

2. Stärkegummi.

Dextrin.

Als Stärkegummi oder Dextrin bezeichnet man amorphe, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliche, rechtsdrehende Substanzen, welche als Zwischenproducte entstehen bei der Umwandlung von Stärke in Traubenzucker. Die Ueberführung der Stärke in Dextrin kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Sie geschieht, wie bereits früher (s. Stärke) erwähnt, durch Erhitzen von Stärke auf 200° C., durch Einwirkung von Diastase, sowie von organischen und anorganischen Säuren auf Stärke. Als Endproduct dieser Einwirkungen resultirt Traubenzucker, bezüglich Maltose (bei der Diastasewirkung). Die als Zwischenproducte sich bildenden Dextrine treten hierbei in verschiedenen, allmälig in einander übergehenden Modificationen auf, die sich besonders in dem Verhalten gegen Jodlösung von einander unterscheiden. Als erstes Umwandlungsproduct der Stärke tritt hierbei wahrscheinlich zunächst Amylogen (s. S. 616) auf, als zweites das Amylodextrin (s. S. 616) — beide werden durch Jod blau gefärbt —, als weitere das durch Jod rothbraun gefärbt werdende Erythrodextrin (α-Dextrin) und das durch Jodlösung nicht mehr verändert werdende Achroodextrin (β-Dextrin). Als weitere Umwandlungsproducte des Achroodextrins sind alsdann das Maltodextrin (γ-Dextrin), die Maltose, bezüglich der Traubenzucker aufzufassen.

Das käufliche Dextrin, gewöhnlich schlechtweg Dextrin genannt, besteht im Wesentlichen aus Achroodextrin, dem wechselnde Mengen von Erythrodextrin und auch von Traubenzucker beigemengt sind.

Käufliches Dextrin.

Dextrinum.

Geschichtliches. Das Dextrin ist zuerst von Vauquelin (1811) beobachtet und alsdann von Persoz und Payen (1833) näher untersucht worden.

Das Dextrin findet sich im Blute der Fleisch- und Pflanzenfresser, im Harne der Diabetiker und im Pferdefleische. Ob dasselbe im Pflanzenreiche vorkommt, ist nicht mit Sicherheit festgestellt.

Darstellung. a) Durch Rösten. Um das Stärkemehl durch Röstung in Dextrin überzuführen, erhitzt man fein gepulverte Weizenstärke in einer mit Rührwerk versehenen Trommel von Eisenblech unter fortwährendem Drehen längere Zeit auf etwa 230 bis 260° C. Das Erhitzen geschieht entweder im Oelbade oder durch mässiges directes Feuer.

Das auf diese Weise bereitete, durch weitere Zersetzungsproducte gelblichbraun gefärbte Dextrin wird als Röstgummi, geröstete Stärke oder auch als Leiocome bezeichnet.

b) Durch Einwirkung von Säuren. 1000 Thle. Stärke werden mit 300 Thln. Wasser und 2 Thln. Salpetersäure von 1,36 specif. Gewichte innig gemischt, die so erzielte plastische Masse in Tafeln oder Kuchen geformt und letztere alsdann, nach dem Austrocknen bei 60 bis 80° C., 1 bis $1^1/_2$ Stunden auf 100° C. erhitzt.

c) Officinelles Dextrin. 150 Thle. Kartoffelstärke werden mit einer Lösung von 4 Thln. krystallisirter Oxalsäure in 750 Thln. Wasser innig gemischt und das Gemenge im Dampfbade in einem bedeckten Gefässe unter öfterem Umrühren so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten durch Zusatz von Jodlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Da von der Dextrinlösung etwas Jod aufgenommen wird, ohne dass dadurch eine Färbung eintritt, so ist es erforderlich, erst die Sättigung der Flüssigkeit mit Jod abzuwarten und dann noch einen kleinen Ueberschuss an Jodlösung zuzufügen. Wird durch Jodlösung kein Stärkemehl mehr angezeigt, so füge man der Flüssigkeit so viel fein vertheiltes kohlensaures Calcium zu, dass die freie Säure neutralisirt wird, lasse hierauf absetzen und dampfe die filtrirte Lösung im Dampfbade so weit ein, bis die Masse nicht mehr an den Fingern anhaftet. Sodann werde sie in dünne Lamellen ausgezogen und bei mässiger Wärme getrocknet.

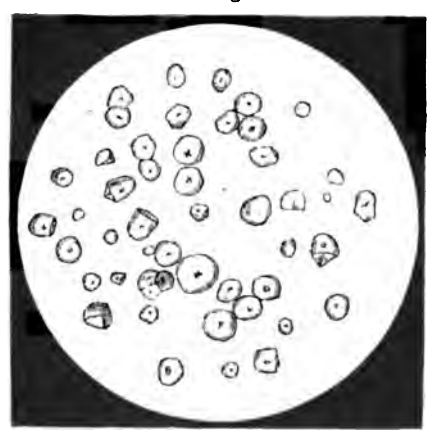
d) Reines Dextrin. Das auf die eine oder die andere Weise dargestellte Dextrin enthält immer Traubenzucker beigemengt. Um es davon zu befreien, koche man es zunächst mit Alkohol einige Male aus, löse es dann in wenig Wasser und fälle es hierauf mit Alkohol wieder aus. Das Lösen und Wiederfällen ist einige Male zu wiederholen und schliesslich das reine Dextrin bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen, da feuchtes Dextrin schon über 70° C. zum Theil in Traubenzucker übergeht.

Eigenschaften. Das durch Rösten dargestellte Dextrin bildet ein gelblich-braunes Pulver, das durch Säuren bereitete fast farblose, gummiartige Stücke mit muscheligem Bruche, oder ein weisses, im Aeusseren der Stärke ähnliches Pulver. Es löst sich in etwa der gleichen Menge Wasser zu einer schleimigen, geruchlosen, neutral reagirenden Flüssigkeit von fadem oder sehr schwach süsslichem Geschmacke. Die wässerige Dextrinlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts. In Alkohol und in Aether ist das Dextrin unlöslich.

Bei längerem Liegen an der Luft nimmt das Dextrin 2 Mol. Wasser auf; seine Zusammensetzung entspricht dann der Formel $C^6H^{10}O^5 + 2H^2O$. Verdünnte Säuren führen es in Traubenzucker über, Diastase in Maltose. Salpetersäure bildet daraus Oxalsäure, sowie etwas Zuckersäure und Weinsäure, jedoch keine Schleimsäure. Salpeter-Schwefelsäure erzeugt ein in Wasser unlösliches Dinitrodextrin: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$. Jod wird in kleiner Menge von Dextrinlösung aufgenommen, ohne dass eine Fär-

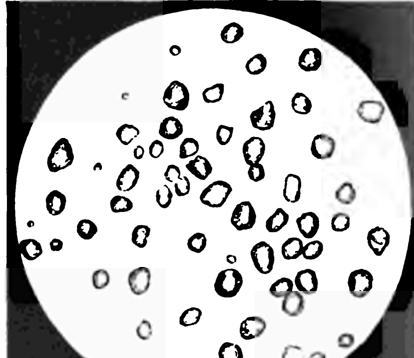
Die Marantastärke bildet ein feines, mattweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Thln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, durchsichtigen Schleim liefert. Unter dem Mikroskope erscheint die Marantastärke in ovaler, eiförmiger, jedoch nicht mathematisch regelmässiger Gestalt. Die einzelnen Körnchen haben einen Durchmesser von 0,01 bis 0,05 mm; sie sind mithin viel kleiner als die der häufig zur Verfälschung benutzten Kartoffelstärke. In den einzelnen Körnchen liegt der Kern meist gegen das stumpfere Ende zu, seltener in der Mitte. Die Schichtung ist eine sehr deutliche und zwar excentrische (Fig. 58 bis 60).

Fig. 62.



Stärke von Manihot utilissima, 300fache Vergr.

Fig. 63.



Arrowroot, falsches Cassavamehl, aus dem Stamm von Manihot utilissima, 300fache Vergr.

Unter der Bezeichnung ostindisches Arrowroot (Malabar-, Bombay-Tikorarrowroot), bisweilen auch fälschlicherweise als Marantastärke, kommt im Handel das Stärkemehl aus den Wurzelstöcken verchiedener Curcumaarten vor, besonders von *Curcuma leucorrhiza* und *C. angustifolia*. Das Curcumastärkemehl erscheint unter dem Mikroskope in flachen, elliptischen oder eiförmigen Körnchen, die an dem einen Ende abgestumpft sind, an dem anderen dagegen in eine stumpfe Spitze auslaufen (Fig. 61). Der Kern liegt ganz nahe der Spitze. Die Schichtung ist in hohem Maasse, und zwar halbmondförmig, ausgeprägt.

Das brasilianische Arrowroot (Tapiocca-, Kassava-, Manihotstärke), welches aus den blausäurehaltigen (vermuthlich in Folge eines Gehaltes an Amygdalin) Knollen von *Manihot utilissima*, einer in Brasilien heimischen Euphorbiacee, gewonnen wird, besteht ursprünglich aus 2, 3 oder 4 zusammenhängenden Körnchen, welche sich beim Trocknen von einander trennen und dann unter dem Mikroskope eine paukenförmige Gestalt zeigen. Häufig erscheinen die Körnchen an der Basis

durch zwei bis vier einander sich schneidende Flächen abgestumpft. Der Kern ist ein centraler und die Schichtung eine concentrische (Fig. 62).

Prüfung. Das Arrowroot bilde ein mattweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Thln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, schwach bläulich-weissen, geruchlosen Schleim liefert. Die mit 10 Thln. einer Mischung aus 2 Thln. Salzsäure (specif. Gew. 1,124) und 1 Thl. Wasser zehn Minuten lang geschüttelte Marantastärke setze sich zum grössten Theil unverändert, pulverig wieder ab; es entstehe hierbei weder eine Gallerte, noch trete ein krautartiger, auf Kartoffelstärke hinweisender Geruch auf.

Die Aechtheit der Marantastärke — nach der Pharm. germ. soll nur das Stärkemehl von *Maranta arundinacea* arzneilich angewendet werden —, sowie die Abwesenheit fremder Stärkearten, besonders von Kartoffelstärke, ist durch die mikroskopische Prüfung (300- bis 400fache Vergrösserung) zu constatiren (vergl. obige Abbildungen).

Die Arrowrootstärke findet nur arzneiliche Anwendung.

Sago.

Die Sagostärke wird aus dem Stammmarke der auf den südasiatischen und australischen Inseln weit verbreiteten Sagopalmen, besonders des *Matroxylon Sagu,* gewonnen. Zu diesem Zwecke wird das Stärkemehl aus dem Marke der zerkleinerten Stämme, ähnlich wie bei der Darstellung der Kartoffelstärke, durch Wasser ausgewaschen und durch Abschlämmen und Coliren gereinigt. Um die so gewonnene Palmenstärke oder das Sagomehl in den gekörnten Zustand: Sagokörner, überzuführen, wird es noch feucht durch Siebe von verschiedener Maschenweite gedrückt; die auf diese Weise erhaltenen eckigen Körner werden alsdann auf sehr primitiv eingerichteten Schüttelvorrichtungen abgerundet, die gleich grossen Stücke durch Absieben von einander getrennt und letztere schliesslich auf eisernen Pfannen bei gelindem Kohlenfeuer und unter fortwährendem Umrühren getrocknet. Hierbei wird ein Theil des Stärkemehls verkleistert, wodurch der Rest der Stärke zu durchscheinenden, harten Körnern zusammenklebt.

Der Sago, welcher somit aus zum Theil unveränderten, zum Theil verkleisterten Palmstärkekörnern besteht, kommt in mehreren nach Farbe, Feinheit und Herkunft unterschiedenen Sorten im Handel vor. Der ostindische Sago bildet gewöhnlich harte, runde, etwa hirsekorngrosse, durchscheinende Körnchen von rein weisser (Perlsago), gelblicher oder röthlicher Farbe. In Wasser quellen die Sagokörner allmälig auf und es können dann leicht die charakteristischen Formen der Stärkekörner (Fig. 64) erkannt werden. Die Palmstärkekörner besitzen eine unregelmässig eirunde Gestalt. Häufig sind sie etwas verlängert, auch wohl an dem einen Ende abgeflacht. Ihr Durchmesser beträgt 0,03 bis 0,07 mm. Der Kern ist meist excentrisch, ebenso auch die deutlich hervortretende Schichtung. Viele der Palmstärkekörner sind eigenthümlich zusammengesetzt, indem an dem Hauptkorne noch ein oder zwei höckerartige, flachgewölbte Nebenkörner angewachsen sind (Fig. 64).

Der inländische, aus Kartoffelstärke fabricirte Sago, welcher häufig dem ächten substituirt wird, besteht ganz aus aufgequollenen Stärkekörnern, deren mikroskopische Form leicht den Ursprung derselben erkennen lässt.

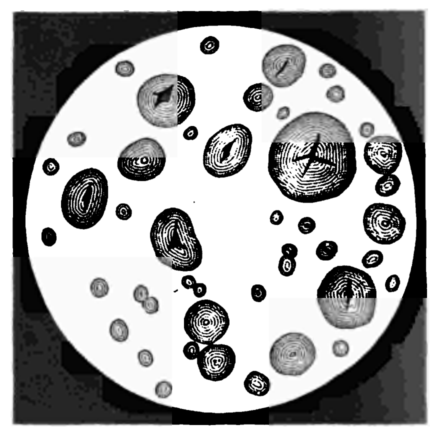
Die Stärkekörner des **Roggens** und der **Gerste** haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denen des Weizens. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als grosse und kleine, linsenförmige Körnchen, die nur verhältnissmässig wenig Uebergänge zwischen beiden Grössen zeigen. Der Durchmesser der grösseren

Fig. 64.



Stärke von ächtem Sago, partiell verkleistert, 300fache Vergr.

Fig. 65.

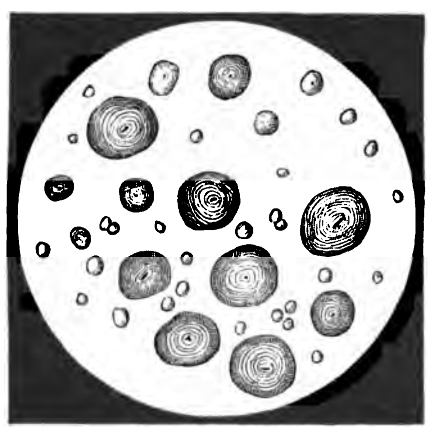


Roggenstärke, 300fache Vergr.

Roggenstärkekörner beträgt 0,037 bis 0,053 mm, der der grösseren Gerstenstärkekörner 0,026 mm. Der Kern ist ein centraler, die Schichtung eine concentrische. Die Gerstenstärkekörner und besonders die Roggenstärkekörner zeigen häufig eine drei- bis vierstrahlige Kernspalte (Fig. 65 u. Fig. 66).

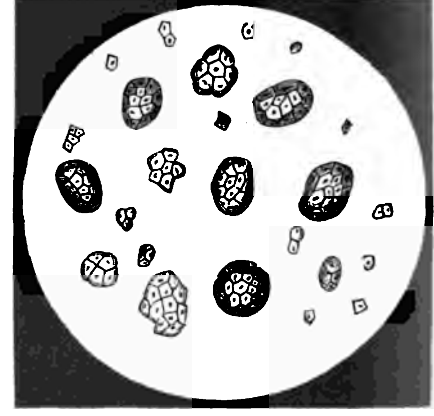
Die **Haferstärke** besteht aus kugeligen oder eiförmigen, aus vielkantigen oder gerundeten, kernlosen Theilkörnchen **zusammengesetzten** Körnern

Fig. 66.



Gerstenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 67.



Haferstärke, 300fache Vergr.

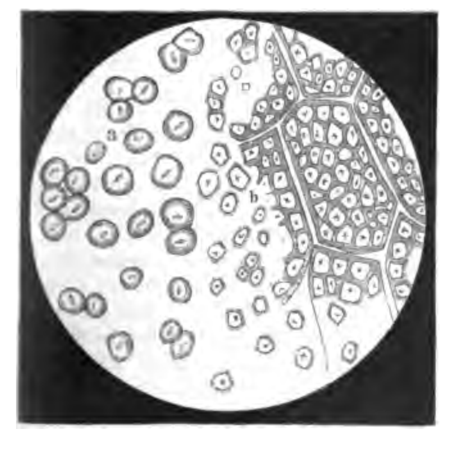
von 0,02 bis 0,04 mm Durchmesser. Die neben den zusammengesetzten Körnern vorkommenden einfachen Körner haben ebenfalls kugelige oder eiförmige Gestalt (Fig. 67).

Die **Maisstärke** erscheint unter dem Mikroskope als eckige, zum Theil auch abgerundete Körner von 0,01 bis 0,03 mm Durchmesser. Dieselben zeigen meist einen strahligen oder sternförmigen Kern, aber keine Schichtung (Fig. 68).

Zur Gewinnung der Maisstärke werden die eingeweichten, zuvor während kurzer Zeit in schwache Gährung versetzten Maiskörner zerquetscht, die Masse in einen gleichmässigen Brei verwandelt und alsdann die Stärke, ähnlich der Weizenstärke, in Cylindersieben oder in Waschtrommeln ausgewaschen. Um die so erhaltene milchige Flüssigkeit von dem beigemengten Kleber vollständig zu befreien, lässt man dieselbe über eine lange, aus Schiefertafeln zusammengefügte, wenig geneigte schiefe Ebene fliessen. Hierbei setzen sich die specifisch schwereren Stärkekörner zunächst zu Boden, während die leichteren Proteïnstoffe weiter fortgeführt werden.

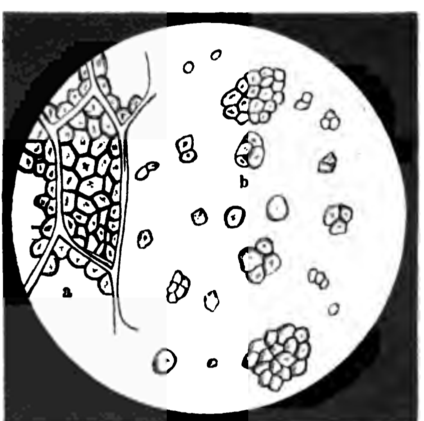
Die Maisstärke findet zu ähnlichen Zwecken wie die gewöhnliche Stärke Verwendung. In feinpulverisirtem Zustande dient sie unter dem Namen **Maizena** als Nahrungsmittel.

Fig. 68.



Maisstärke, 300fache Vergr.
a. aus dem äusseren, hornartigen Theile.
b. aus dem inneren, mehligen Theile.

Fig. 69.



Reisstärke, 300fache Vergr.
a. ein Stück Zellgewebe.
b. freie Stärkekörner.

Die **Reisstärke**, *Amylum oryzae*, besteht aus einfachen und zusammengesetzten Stärkekörnern. Die einfachen Reisstärkekörnchen sind sehr kleine, scharf vielkantige, häufig mit starker Kernhöhle versehene Gebilde; die zusammengesetzten bilden eiförmige, aus scharfen Theilkörnchen bestehende Massen (Fig. 69).

Die Darstellung der Reisstärke, welche jetzt vielfach zum Steifen der Wäsche und auch als Nahrungsmittel dient, geschieht ähnlich wie die der Maisstärke. Das Aufweichen der Reiskörner geschieht jedoch durch Wasser, dem $^1/_8$ bis $^1/_2$ Proc. Natriumhydroxyd zugesetzt ist.

Die aus den Samen der **Hülsenfrüchte**, der **Bohnen** (Fig. 70), **Erbsen** (Fig. 71) und **Linsen** (Fig. 72), gewonnene Stärke besteht aus eiförmigen

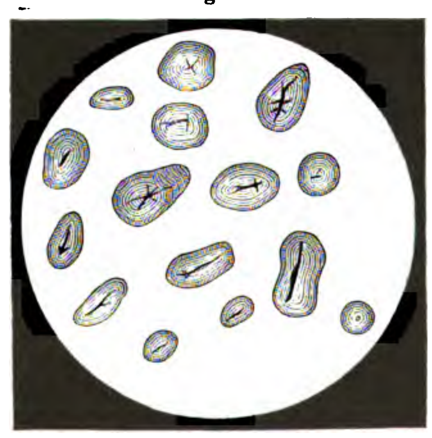
Fig. 70. Fig. 71.



Bohnenstärke, 300fache Vergr. Erbsenstärke, 300fache Vergr.

oder nierenförmigen 0,03 bis 0,08 mm im Durchmesser haltenden, einfachen Körnern mit centraler Kernhöhle und deutlicher centraler Schichtung. Die Kernhöhle ist häufig als ein unregelmässiger, rissiger Spalt entwickelt (Fig. 70 bis 72).

Fig. 72.



Linsenstärke, 300fache Vergr.

Der in den Hülsenfrüchten enthaltene Kleber zeichnet sich durch einen eigenthümlichen, unangenehmen, krautartigen Geruch aus. Letzterer macht sich namentlich dann bemerkbar, wenn man das betreffende Mehl mit warmem Wasser anrührt. Diese Eigenthümlichkeit dient zur Erkennung des Mehles von Hülsenfrüchten in dem Mehle der Cerealien.

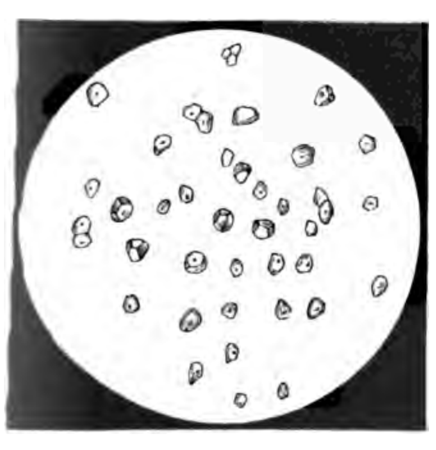
Die Stärkekörner der **Hirse** (Fig. 73) und des **Buchweizens** (Fig. 74) kennzeichnen sich durch ihre eigenthümliche, eckige Gestalt.

Die charakteristische Form, welche die verschiedenen Stärkesorten unter dem Mikroskope zeigen, ist für die Prüfung und Unterscheidung der verschiedenen Mehlsorten von grossem Werthe.

Stärkeähnliche Stoffe: $(C^6H^{10}O^5)^n$.

Als stärkeähnliche Stoffe bezeichnet man einige organische Verbindungen der Formel $(C^6H^{10}O^5)^n$, welche in ihren Eigenschaften in der Mitte stehen zwischen der Stärke und den Gummiarten. Sie zeigen nicht die organisirte Structur wie die Stärke, liefern mit Wasser gekocht keinen Kleister und erleiden durch Jodlösung keine Blaufärbung. Zu diesen stärkeähnlichen Stoffen zählt das **Inulin**, das **Lichenin**, das **Glycogen** und das **Paramylum**.

Fig. 73.



Hirsestärke, 300fache Vergr.

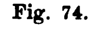
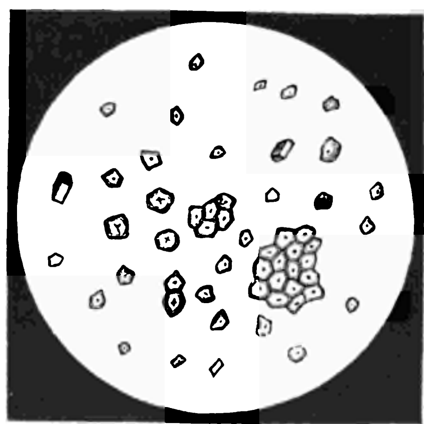


Fig. 74.



Buchweizenstärke, 300fache Vergr.

Inulin: $C^6H^{10}O^5 + xH^2O$ (Helenin, Alantin, Dahlin, Synantherin, Sinistrin), findet sich an Stelle von Stärke in den unterirdischen Theilen vieler Compositen; besonders reich sind daran die Wurzeln von *Inula helenium, Taraxacum officinale, Carlina acaulis, Cichorium intybus*, die Knollen der Dahlien, der Helianthusarten etc.

Zur Darstellung des Inulins zerreibt man die Knollen von Dahlien oder von *Helianthus tuberosus* zu einem gleichmässigen Brei und wäscht daraus auf einem feinen Haarsiebe unter einem schwachen Strahle kalten Wassers das Inulin aus. Aus der abfliessenden milchigen Flüssigkeit setzt sich allmälig das Inulin ab. Scheidet es sich zu langsam ab, so erhitzt man die gesammte Flüssigkeit zum Kochen, trennt das abgeschiedene Eiweiss durch Coliren und stellt alsdann die Lösung einige Tage bei Seite.

Schneller erfolgt die Abscheidung des Inulins aus dieser Lösung, wenn man dieselbe in einer Kältemischung zum Gefrieren bringt. Nach dem Aufthauen scheidet sich alsdann das Inulin zunächst als ein gefärbter Niederschlag ab; derselbe ist zur weiteren Reinigung in heissem Wasser zu lösen, die Lösung zu filtriren und dann abermals zum Gefrieren zu bringen. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis sich das Inulin rein weiss ausscheidet.

Bei Anwendung letzterer Darstellungsmethoden können die zerkleinerten Dahlia- oder Helianthusknollen, oder auch die Wurzel von *Inula helenium*

direct mit Wasser, unter Zusatz von etwas kohlensaurem Calcium (um die Einwirkung der Pflanzensäuren auf das Inulin zu verhindern), ausgekocht werden.

Das Inulin bildet ein weisses, stärkeähnliches Pulver oder eine hornartige, mattweisse Masse ohne Geruch und Geschmack. Bei 100° getrocknet, besitzt es die Zusammensetzung $6(C^6H^{10}O^5) + H^2O$. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in kochendem. In Alkohol ist es nahezu, in Aether vollständig unlöslich. Die wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. Die heisse wässerige Lösung des Inulins bildet beim Erkalten keinen Kleister. Jodlösung färbt das Inulin gelb. Mit verdünnter Schwefelsäure, oder längere Zeit mit Wasser gekocht, geht es in Fruchtzucker über. Salpetersäure verwandelt es in Ameisensäure, Glycolsäure, Oxalsäure und Traubensäure.

Das Inulin findet Verwendung zur Herstellung von Brod für Diabetiker.

Lichenin: $(C^6H^{10}O^5)^n$ (Moosstärke), kommt in vielen Flechten, namentlich im isländischen Moose vor. Zur Darstellung des Lichenins extrahirt man zerkleinertes isländisches Moos nach einander mit Alkohol, Aether, schwacher Sodalösung, verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser, und kocht es schliesslich mit Wasser aus. Der heisse colirte Auszug gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte, die sich durch Zusatz von Alkohol oder beim Eintrocknen in eine harte, gummiartige, geruch- und geschmacklose Masse verwandelt. Jodlösung färbt das Lichenin gelb oder braun. In kaltem Wasser quillt es gallertartig auf, in heissem Wasser ist es leicht löslich; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Gallerte. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht es in einen gährungsfähigen, bisher nicht näher charakterisirten Zucker über.

Glycogen: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in der thierischen Leber. Nach dem Tode verschwindet es allmälig, indem es in Traubenzucker übergeht. Es ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit löst. In Alkohol ist es unlöslich. Jodlösung färbt es burgunderroth. Verdünnte Säuren und Fermente führen es sehr leicht in Traubenzucker über.

Paramylum: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in Gestalt von Körnchen in dem Infusorium *Englena viridis*. Es ist der Stärke sehr ähnlich, wird jedoch durch Jod nicht gefärbt. In kaltem Wasser ist es nicht löslich, in kochendem quillt es gallertartig auf.

c. Gummiarten.

Als Gummiarten bezeichnet man eine Anzahl isomerer Kohlehydrate $(C^6H^{10}O^5)^n$, welche amorphe, durchscheinende Massen bilden, die sich in kaltem Wasser zu schleimigen Flüssigkeiten lösen oder zu Gallerten aufquellen, in Alkohol aber unlöslich sind.

Die als Gummiarten zusammengefassten Kohlehydrate zerfallen nach ihrem Vorkommen und ihren Eigenschaften in zwei Gruppen: die Pflanzengummiarten und das Stärkegummi.

Die Lösung der im Pflanzenreiche besonders verbreiteten Pflanzengummiarten dreht den polarisirten Lichtstrahl meist nach links, während

die des künstlich aus Stärke dargestellten Stärkegummis denselben nach rechts ablenkt. Basisch essigsaures Blei fällt nur die Lösungen der Pflanzengummi, nicht die des Stärkegummis. Salpetersäure bildet aus dem Pflanzengummi Schleimsäure, neben Zuckersäure und Oxalsäure, aus dem Stärkegummi dagegen hauptsächlich Oxalsäure, neben wenig Zuckersäure und Weinsäure.

1. Pflanzengummi.

Nach ihrem Verhalten gegen Wasser theilt man die Pflanzengummi ein in eigentliche Gummiarten, die sich in Wasser leicht lösen, und in Pflanzenschleime, die darin nur zu Gallerten aufquellen.

Die natürlich im Pflanzenreiche vorkommenden Gummi- und Schleimarten bestehen meist aus den Kalium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen der betreffenden Kohlehydrate, aus denen letztere erst durch Salzsäure zur Abscheidung gelangen. Es tragen diese Verbindungen daher sämmtlich den Charakter einer schwachen Säure.

Arabisches Gummi.
Gummi arabicum.

Als arabisches Gummi bezeichnet man die durch Eintrocknen an der Luft erhärteten Ausschwitzungen verschiedener tropischer Acacia- und Mimosaarten. Dasselbe bildet farblose oder mehr oder minder gelb gefärbte, durchsichtige, rundliche, amorphe Massen mit muschligem, glasglänzendem Bruche. In Wasser löst sich dasselbe (etwa 1 : 1) zu einer dicken, klebrigen, fast geruch- und geschmacklosen, sauer reagirenden Flüssigkeit — *Mucilago Gummi arabici* —. In Alkohol und in Aether ist es unlöslich.

Das arabische Gummi besteht im Wesentlichen aus den sauren Calcium- und Kaliumsalzen einer schwachen, als Arabin, Arabinsäure oder Gummisäure bezeichneten Säure. Beim Glühen verbleibt daher ein etwa 3 bis 4 Proc. betragender Aschenrückstand.

Um das reine Arabin aus dem arabischen Gummi darzustellen, säuert man die concentrirte wässerige Lösung desselben stark mit Salzsäure an und setzt alsdann Alkohol zu. Der hierdurch gebildete Niederschlag ist durch wiederholtes Lösen in Wasser und etwas Salzsäure, und Fällen mit Alkohol zu reinigen.

Das Arabin bildet eine weisse, amorphe, glasartig-durchsichtige Masse, welche im lufttrocknen Zustande die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5 + 2H^2O$, bei 100° C. getrocknet $C^6H^{10}O^5 + \frac{1}{2}H^2O$ besitzt. Bei 130° wird das Arabin wasserfrei. Das feuchte, ungetrocknete Arabin löst sich leicht in Wasser, dagegen quillt das getrocknete darin nur gallert-

artig auf. Nach Zusatz von etwas Kalkwasser oder von etwas Kali- oder Natronlauge löst auch das getrocknete Arabin sich leicht wieder in Wasser auf. Die wässerige Lösung des reinen, ungetrockneten Arabins wird durch Alkohol nicht gefällt; erst auf Zusatz von etwas Säure oder Salzlösung tritt Fällung ein. Die wässerige Arabinlösung, ebenso Gummiarabicumlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links.

Das Arabin röthet Lackmuspapier; mit Basen verbindet es sich zu Salzen, von denen die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Arabin in Lactose: $C^6H^{12}O^6$, und in Arabinose oder Gummizucker: $C^6H^{12}O^6$, übergeführt. Durch Salpetersäure wird es zu Schleimsäure oxydirt; nebenbei entsteht Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure. Fehling'sche Kupferlösung (s. Traubenzucker) wird durch Arabin nicht reducirt.

Wird das arabische Gummi längere Zeit auf 120 bis 150° C. erhitzt, so verliert es seine Löslichkeit in Wasser und quillt alsdann darin nur auf. Scheidet man aus derartigem Gummi das Arabin aus, so erhält man dasselbe als eine voluminöse, sauer reagirende Masse, die sich auch im feuchten Zustande nicht in Wasser löst, sondern darin nur aufquillt. Man hat letztere Verbindung daher, zum Unterschiede von dem in Wasser löslichen Arabin, als Metarabin, oder auch als Metarabinsäure, Metagummisäure, Cerasin, Cerasinsäure bezeichnet. Beim Lösen in Kalkwasser oder Natronlauge geht das Metarabin wieder in gewöhnliches Arabin über. Metarabin scheidet sich auch ab beim Uebergiessen von concentrirter Gummilösung mit concentrirter Schwefelsäure, oder wenn man 25 g arabisches Gummi mit 50 ccm starken Alkohols, 10 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure 24 Stunden in Berührung lässt.

Das arabische Gummi findet wegen der dickflüssigen, klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung Anwendung als Verdickungsmittel, zum Kleben, zur Herstellung von Oel- und Harzemulsionen etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des naturellen Gummi arabicum ergiebt sich zur Genüge durch das Aeussere, die Form und Farbe der einzelnen Stücke, sowie die vollkommene Löslichkeit in Wasser.

Zum Nachweise von Dextrin in gepulvertem Gummi oder in Gummilösung erwärme man eine Probe der zu prüfenden Gummilösung mit einem gleichen Volume Fehling'scher Kupferlösung (s. Traubenzucker) einige Zeit im Wasserbade. Das käufliche Dextrin bewirkt eine mehr oder minder starke Abscheidung von rothem Kupferoxydul, wogegen Gummi entweder gar nicht, oder doch nur in sehr geringem Maasse reducirend wirkt. Zum Vergleiche führe man die gleiche Reaction mit notorisch reinem Gummi aus.

Kirschgummi.

(Cerasin.)

Das aus dem Stamme der Obstbäume, der Kirschen, Pflaumen, Aprikosen etc. sich ausscheidende Gummi ist ein Gemenge aus dem in Wasser löslichen Cal-

ciumsalze des Arabins und dem darin nur aufquellenden des Metarabins. Beide Salze können durch kaltes Wasser von einander getrennt werden.

Ein dem Kirschgummi (Cerasin) sehr ähnliches, wenn nicht damit identisches Gummi findet sich auch in den normalen Zuckerrüben — Rübengummi: $2 C^6H^{10}O^5 + H^2O$, früher auch Metapectinsäure genannt —.

Traganthgummi.
(Traganthin.)

Das Traganthgummi besteht aus den an der Luft erhärteten Ausschwitzungen verschiedener in Kleinasien, Persien, Griechenland etc. heimischen Astragalusarten. Die Form und Farbe des Traganths ist eine verschiedene — hornartige, blättrige oder wurmförmige Stücke —. Der Traganth enthält die Calcium-, Kalium- und Magnesiumsalze von etwa 8 bis 10 Proc. Arabin (in Wasser löslicher Theil) und von etwa 60 bis 70 Proc. Traganthin (in Wasser zu einer Gallerte nur aufquellender Theil). Ausser diesen beiden Verbindungen enthält er Wasser, etwas Stärke und Cellulose, sowie kleine Mengen stickstoffhaltiger Substanzen.

Der Traganth dient als Bindemittel bei der Herstellung von Pillen, Dragées, Räucherkerzen, Sprengkohle etc.

Dem Traganth sehr nahe steht das Bassoragummi, welches aus den Salzen des Arabins und eines als Bassorin bezeichneten, dem Traganthin und Cerasin sehr ähnlichen, schleimartigen Stoffes besteht.

Pflanzenschleime.

Als Pflanzenschleime oder vegetabilische Gallerten bezeichnet man Stoffe, welche in zahlreichen Pflanzen vorkommen und in Folge dessen bewirken, dass die betreffenden Pflanzentheile beim Uebergiessen mit kaltem oder warmem Wasser schleimige Flüssigkeiten liefern. Die Natur dieser Pflanzenschleime ist bis jetzt nur wenig erforscht; sie scheinen jedoch in naher Beziehung zu stehen einestheils zur Cellulose, anderentheils zum Arabin.

Derartige Pflanzenschleime finden sich z. B. in den Knollen verschiedener Orchisarten (Salep), in den Quittenkernen, im Leinsamen, Flohsamen, in den Cubeben, in der Althäawurzel, in verschiedenen Fucusarten (Caragheen) etc.

Pectinstoffe.

Als Pectinstoffe oder als Pectinkörper bezeichnet man eine Reihe wenig charakterisirter, stickstofffreier, im Pflanzenreiche weit verbreiteter Substanzen, welche namentlich in fleischigen Früchten und Wurzeln (Rüben) vorkommen. Dieselben stehen zu den Kohlehydraten, und hiervon speciell zu den Gummiarten und Pflanzenschleimen, in naher Beziehung, jedoch ist ihre Kenntniss bisher noch als eine sehr lückenhafte zu bezeichnen.

Als die Grundsubstanz der Pectinstoffe nimmt man die in Wasser völlig unlösliche Pectose an, welche auf den Zellwänden der unreifen Früchte und der Rüben abgelagert ist. Durch den Reifungsprocess, durch Kochen mit

Wasser, durch Fermente, durch Einwirkung verdünnter Säuren oder ätzender Alkalien erleidet die Pectose mannigfache Umwandlungen. Die hierbei entstehenden, bis jetzt nur ungenügend individualisirten Umwandlungsproducte, das Pectin, das Parapectin, das Metapectin, die Pectinsäure, die Parapectinsäure, die Pectosinsäure, sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil quellen sie nur darin auf oder es gelatiniren die erzielten Lösungen beim Erkalten. Die als Endproduct dieser Umwandlungen auftretende Metapectinsäure scheint mit dem Arabin oder Metarabin identisch zu sein.

2. Stärkegummi.

Dextrin.

Als Stärkegummi oder Dextrin bezeichnet man amorphe, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliche, rechtsdrehende Substanzen, welche als Zwischenproducte entstehen bei der Umwandlung von Stärke in Traubenzucker. Die Ueberführung der Stärke in Dextrin kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Sie geschieht, wie bereits früher (s. Stärke) erwähnt, durch Erhitzen von Stärke auf 200° C., durch Einwirkung von Diastase, sowie von organischen und anorganischen Säuren auf Stärke. Als Endproduct dieser Einwirkungen resultirt Traubenzucker, bezüglich Maltose (bei der Diastasewirkung). Die als Zwischenproducte sich bildenden Dextrine treten hierbei in verschiedenen, allmälig in einander übergehenden Modificationen auf, die sich besonders in dem Verhalten gegen Jodlösung von einander unterscheiden. Als erstes Umwandlungsproduct der Stärke tritt hierbei wahrscheinlich zunächst Amylogen (s. S. 616) auf, als zweites das Amylodextrin (s. S. 616) — beide werden durch Jod blau gefärbt —, als weitere das durch Jod rothbraun gefärbt werdende Erythrodextrin (α-Dextrin) und das durch Jodlösung nicht mehr verändert werdende Achroodextrin (β-Dextrin). Als weitere Umwandlungsproducte des Achroodextrins sind alsdann das Maltodextrin (γ-Dextrin), die Maltose, bezüglich der Traubenzucker aufzufassen.

Das käufliche Dextrin, gewöhnlich schlechtweg Dextrin genannt, besteht im Wesentlichen aus Achroodextrin, dem wechselnde Mengen von Erythrodextrin und auch von Traubenzucker beigemengt sind.

Käufliches Dextrin.

Dextrinum.

Geschichtliches. Das Dextrin ist zuerst von Vauquelin (1811) beobachtet und alsdann von Persoz und Payen (1833) näher untersucht worden.

Das Dextrin findet sich im Blute der Fleisch- und Pflanzenfresser, im Harne der Diabetiker und im Pferdefleische. Ob dasselbe im Pflanzenreiche vorkommt, ist nicht mit Sicherheit festgestellt.

Darstellung. a) Durch Rösten. Um das Stärkemehl durch Röstung in Dextrin überzuführen, erhitzt man fein gepulverte Weizenstärke in einer mit Rührwerk versehenen Trommel von Eisenblech unter fortwährendem Drehen längere Zeit auf etwa 230 bis 260° C. Das Erhitzen geschieht entweder im Oelbade oder durch mässiges directes Feuer.

Das auf diese Weise bereitete, durch weitere Zersetzungsproducte gelblichbraun gefärbte Dextrin wird als Röstgummi, geröstete Stärke oder auch als Leiocome bezeichnet.

b) Durch Einwirkung von Säuren. 1000 Thle. Stärke werden mit 300 Thln. Wasser und 2 Thln. Salpetersäure von 1,36 specif. Gewichte innig gemischt, die so erzielte plastische Masse in Tafeln oder Kuchen geformt und letztere alsdann, nach dem Austrocknen bei 60 bis 80° C., 1 bis 1½ Stunden auf 100° C. erhitzt.

c) Officinelles Dextrin. 150 Thle. Kartoffelstärke werden mit einer Lösung von 4 Thln. krystallisirter Oxalsäure in 750 Thln. Wasser innig gemischt und das Gemenge im Dampfbade in einem bedeckten Gefässe unter öfterem Umrühren so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten durch Zusatz von Jodlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Da von der Dextrinlösung etwas Jod aufgenommen wird, ohne dass dadurch eine Färbung eintritt, so ist es erforderlich, erst die Sättigung der Flüssigkeit mit Jod abzuwarten und dann noch einen kleinen Ueberschuss an Jodlösung zuzufügen.

Wird durch Jodlösung kein Stärkemehl mehr angezeigt, so füge man der Flüssigkeit so viel fein vertheiltes kohlensaures Calcium zu, dass die freie Säure neutralisirt wird, lasse hierauf absetzen und dampfe die filtrirte Lösung im Dampfbade so weit ein, bis die Masse nicht mehr an den Fingern anhaftet. Sodann werde sie in dünne Lamellen ausgezogen und bei mässiger Wärme getrocknet.

d) Reines Dextrin. Das auf die eine oder die andere Weise dargestellte Dextrin enthält immer Traubenzucker beigemengt. Um es davon zu befreien, koche man es zunächst mit Alkohol einige Male aus, löse es dann in wenig Wasser und fälle es hierauf mit Alkohol wieder aus. Das Lösen und Wiederfällen ist einige Male zu wiederholen und schliesslich das reine Dextrin bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen, da feuchtes Dextrin schon über 70° C. zum Theil in Traubenzucker übergeht.

Eigenschaften. Das durch Rösten dargestellte Dextrin bildet ein gelblich-braunes Pulver, das durch Säuren bereitete fast farblose, gummiartige Stücke mit muscheligem Bruche, oder ein weisses, im Aeusseren der Stärke ähnliches Pulver. Es löst sich in etwa der gleichen Menge Wasser zu einer schleimigen, geruchlosen, neutral reagirenden Flüssigkeit von fadem oder sehr schwach süsslichem Geschmacke. Die wässerige Dextrinlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts. In Alkohol und in Aether ist das Dextrin unlöslich.

Bei längerem Liegen an der Luft nimmt das Dextrin 2 Mol. Wasser auf; seine Zusammensetzung entspricht dann der Formel $C^6H^{10}O^5 + 2H^2O$. Verdünnte Säuren führen es in Traubenzucker über, Diastase in Maltose. Salpetersäure bildet daraus Oxalsäure, sowie etwas Zuckersäure und Weinsäure, jedoch keine Schleimsäure. Salpeter-Schwefelsäure erzeugt ein in Wasser unlösliches Dinitrodextrin: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$. Jod wird in kleiner Menge von Dextrinlösung aufgenommen, ohne dass eine Fär-

bei 100⁰ bis zum constanten Gewichte zu trocknen und zu wägen. Hierau bestimme man durch Einäschern den Aschengehalt der auf diese Weise ermit telten Cellulosenmenge und bringe ersteren davon in Abzug.

Salpetersäure-Cellulosen.

Wie bereits S. 607 erwähnt, erleidet die Cellulose bei der Einwir kung von starker Salpetersäure eine Veränderung, indem in derselbe ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Gruppe NO^2 ersetzt werden Die hierdurch entstehenden Verbindungen, welche gewöhnlich als Nitro cellulosen bezeichnet werden, sind ihrer Natur nach als zusammen gesetzte Aether der Salpetersäure und nicht als wirkliche Nitroverbin dungen zu betrachten; das im Nachstehenden erörterte Verhalten diese Verbindungen gegen Agentien lehrt, dass die Gruppe NO^2 nicht wie i den Nitroverbindungen durch das Stickstoffatom mit dem Kohlenstoff i Verbindung steht, sondern dass sie nur durch ein Sauerstoffatom —$O.NO^2$, an Kohlenstoff gebunden ist (vergl. S. 451).

Von den bis jetzt bekannten Salpetersäure-Cellulosen: $C^6H^7(NO^2)^3O^5$, $C^{12}H^{15}(NO^2)^5O^{10}$, $C^6H^8(NO^2)^2O^5$, $C^{12}H^{17}(NO^2)^3O^{10}$, $C^6H^9(NO^2)O^5$ mögen im Nachstehenden die wichtigsten eine Erörterung finden.

Trinitrocellulose: $C^6H^7(NO^2)^3O^5$.

Syn.: Pyroxilinum, Pyroxylin, Schiessbaumwolle.

Geschichtliches. Im Jahre 1838 zeigte Pelouze, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Baumwolle, Papier etc. eine explosive Substanz gebildet werde, die er für identisch hielt mit dem Xyloidin, welches unter den gleichen Bedingungen von Braconnot bereits im Jahre 1833 aus Stärke gewonnen wurde. Schönbein versuchte (1846) das von ihm aus Baumwolle dargestellte Product unter dem Namen „Schiessbaumwolle“ technisch zu verwerthen. Die von ihm geheim gehaltene Bereitungsweise wurde alsbald von Böttger ermittelt, jedoch erst von Otto und von W. Knop veröffentlicht.

Darstellung. Zur Darstellung der Schiessbaumwolle ist es erforderlich dass ein Gemisch von concentrirtester Salpetersäure und Schwefelsäure a Cellulose einwirke. Zu diesem Zwecke trage man in ein auf 10⁰ C. abgeküh Gemenge von 3 Vol. concentrirter reiner Schwefelsäure (specif. Gew. 1,840) u 1 Vol. Salpetersäure (specif. Gew. 1,5) soviel entfetteter und bei 100⁰ getro neter Baumwolle ein, als sich bequem und vollständig in das Säuregemi eintragen lässt. Nach 24 stündiger Einwirkung der Säure und öfterem U rühren der Masse wird alsdann die gebildete Schiessbaumwolle herausgeno men, ausgedrückt, in viel kaltes Wasser geworfen und rasch ausgewasch Um die letzten Mengen von anhaftender Säure zu entfernen, ist das A waschen mehrere Tage lang mit häufig gewechseltem Wasser fortzusetzen u

schliesslich sogar mit heissem Wasser zu bewirken. Die ausgepresste Schiessbaumwolle werde schliesslich bei mässiger Temperatur getrocknet.

100 Thle. Baumwolle liefern 175 bis 180 Thle. Schiessbaumwolle.

Die nach obigen Angaben bereitete Schiessbaumwolle besteht im Wesentlichen aus Trinitrocellulose: $C^6H^7(NO^2)^3O^5$, der kleine Mengen von Dinitrocellulose, $C^6H^8(NO^2)^2O^5$, und von Pentanitrodicellulose: $C^{12}H^{15}(NO^2)^5O^{10}$, beigemengt sind. Letztere beiden Verbindungen, die etwa 1,2 bis 5,8 Proc. der Gesammtmenge betragen, lassen sich durch längere Digestion der getrockneten Schiessbaumwolle mit einem Gemische aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol extrahiren.

Eigenschaften. Die Schiessbaumwolle besitzt das Ansehen der Baumwolle, aus der sie bereitet wurde. Meist besitzt sie bezüglich der Farbe einen schwachen Stich ins Gelbliche; ferner fühlt sie sich auch etwas härter an, als gewöhnliche Baumwolle. Beim Reiben wird sie stark elektrisch. Die Schiessbaumwolle (Trinitrocellulose) ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aether-Alkohol, Chloroform, Methylalkohol, Essigäther und Essigsäure, sowie in verdünnten Mineralsäuren und Aetzalkalien. In Aceton quillt sie stark auf zu einer durchsichtigen Gallerte, welche bei einem grossen Ueberschusse von Aceton allmälig in Lösung geht.

Vor den anderen Nitrocellulosen zeichnet sich die Schiessbaumwolle (Trinitrocellulose) durch leichte Entzündlichkeit und starke Explosivität aus. Sie explodirt bereits durch Schlag und Druck. Beim Erhitzen findet bei 160 bis 170° Verpuffung statt. Angezündet, verbrennt sie ohne jede Detonation. Die bei der Verpuffung der Schiessbaumwolle gebildeten Gase bestehen aus einem Gemenge von Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Wasserdampf, Stickstoff, Stickoxyd und Sumpfgas, und zwar liefert 1 g Schiessbaumwolle etwa 700 ccm Gas — 1 g Schiesspulver liefert etwa 200 ccm Gas; 1 g Nitroglycerin dagegen etwa 6500 ccm Gas —.

Reine Schiessbaumwolle erleidet erst bei tagelangem Erhitzen auf 100° unter Abgabe einer geringen Menge von Salpetersäure und Untersalpetersäure eine Gelbfärbung. Schiessbaumwolle, die noch eine Spur freier Säure enthält, erleidet schon bei einstündigem Erhitzen auf 100°, ja sogar häufig schon bei längerer Aufbewahrung bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Schiessbaumwolle allmälig auf; der Stickstoff der NO^2-Gruppen wird hierbei nahezu vollständig als Salpetersäure abgegeben, während an ihrer Stelle Reste der Schwefelsäure, unter Bildung von Celluloseschwefelsäure, eintreten. Durch Behandeln mit einem erwärmten Gemische von Salpeter-Schwefelsäure geht die Trinitrocellulose in ein stickstoffärmeres, in Aether-Alkohol lösliches Product über.

Aetzalkalien entziehen der Schiessbaumwolle mit Leichtigkeit wechselnde Mengen von Salpetersäure, welche sich in Gestalt von Nitraten,

direct mit Wasser, unter Zusatz von etwas kohlensaurem Calcium (um die Einwirkung der Pflanzensäuren auf das Inulin zu verhindern), ausgekocht werden.

Das Inulin bildet ein weisses, stärkeähnliches Pulver oder eine hornartige, mattweisse Masse ohne Geruch und Geschmack. Bei 100° getrocknet, besitzt es die Zusammensetzung $6(C^6H^{10}O^5) + H^2O$. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in kochendem. In Alkohol ist es nahezu, in Aether vollständig unlöslich. Die wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. Die heisse wässerige Lösung des Inulins bildet beim Erkalten keinen Kleister. Jodlösung färbt das Inulin gelb. Mit verdünnter Schwefelsäure, oder längere Zeit mit Wasser gekocht, geht es in Fruchtzucker über. Salpetersäure verwandelt es in Ameisensäure, Glycolsäure, Oxalsäure und Traubensäure.

Das Inulin findet Verwendung zur Herstellung von Brod für Diabetiker.

Lichenin: $(C^6H^{10}O^5)^n$ (Moosstärke), kommt in vielen Flechten, namentlich im isländischen Moose vor. Zur Darstellung des Lichenins extrahirt man zerkleinertes isländisches Moos nach einander mit Alkohol, Aether, schwacher Sodalösung, verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser, und kocht es schliesslich mit Wasser aus. Der heisse colirte Auszug gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte, die sich durch Zusatz von Alkohol oder beim Eintrocknen in eine harte, gummiartige, geruch- und geschmacklose Masse verwandelt. Jodlösung färbt das Lichenin gelb oder braun. In kaltem Wasser quillt es gallertartig auf, in heissem Wasser ist es leicht löslich; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Gallerte. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht es in einen gährungsfähigen, bisher nicht näher charakterisirten Zucker über..

Glycogen: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in der thierischen Leber. Nach dem Tode verschwindet es allmälig, indem es in Traubenzucker übergeht. Es ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit löst. In Alkohol ist es unlöslich. Jodlösung färbt es burgunderroth. Verdünnte Säuren und Fermente führen es sehr leicht in Traubenzucker über.

Paraamylum: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in Gestalt von Körnchen in dem Infusorium *Euglena viridis*. Es ist der Stärke sehr ähnlich, wird jedoch durch Jod nicht gefärbt. In kaltem Wasser ist es nicht löslich, in kochendem quillt es gallertartig auf.

c. Gummiarten.

Als Gummiarten bezeichnet man eine Anzahl isomerer Kohlehydrate $(C^6H^{10}O^5)^n$, welche amorphe, durchscheinende Massen bilden, die sich in kaltem Wasser zu schleimigen Flüssigkeiten lösen oder zu Gallerten aufquellen, in Alkohol aber unlöslich sind.

Die als Gummiarten zusammengefassten Kohlehydrate zerfallen nach ihrem Vorkommen und ihren Eigenschaften in zwei Gruppen: die Pflanzengummiarten und das Stärkegummi.

Die Lösung der im Pflanzenreiche besonders verbreiteten Pflanzengummiarten dreht den polarisirten Lichtstrahl meist nach links, während

die des künstlich aus Stärke dargestellten Stärkegummis denselben nach rechts ablenkt. Basisch essigsaures Blei fällt nur die Lösungen der Pflanzengummi, nicht die des Stärkegummis. Salpetersäure bildet aus dem Pflanzengummi Schleimsäure, neben Zuckersäure und Oxalsäure, aus dem Stärkegummi dagegen hauptsächlich Oxalsäure, neben wenig Zuckersäure und Weinsäure.

1. Pflanzengummi.

Nach ihrem Verhalten gegen Wasser theilt man die Pflanzengummi ein in eigentliche Gummiarten, die sich in Wasser leicht lösen, und in Pflanzenschleime, die darin nur zu Gallerten aufquellen.

Die natürlich im Pflanzenreiche vorkommenden Gummi- und Schleimarten bestehen meist aus den Kalium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen der betreffenden Kohlehydrate, aus denen letztere erst durch Salzsäure zur Abscheidung gelangen. Es tragen diese Verbindungen daher sämmtlich den Charakter einer schwachen Säure.

Arabisches Gummi.
Gummi arabicum.

Als arabisches Gummi bezeichnet man die durch Eintrocknen an der Luft erhärteten Ausschwitzungen verschiedener tropischer Acacia- und Mimosaarten. Dasselbe bildet farblose oder mehr oder minder gelb gefärbte, durchsichtige, rundliche, amorphe Massen mit muschligem, glasglänzendem Bruche. In Wasser löst sich dasselbe (etwa 1 : 1) zu einer dicken, klebrigen, fast geruch- und geschmacklosen, sauer reagirenden Flüssigkeit — *Mucilago Gummi arabici* —. In Alkohol und in Aether ist es unlöslich.

Das arabische Gummi besteht im Wesentlichen aus den sauren Calcium- und Kaliumsalzen einer schwachen, als Arabin, Arabinsäure oder Gummisäure bezeichneten Säure. Beim Glühen verbleibt daher ein etwa 3 bis 4 Proc. betragender Aschenrückstand.

Um das reine Arabin aus dem arabischen Gummi darzustellen, säuert man die concentrirte wässerige Lösung desselben stark mit Salzsäure an und setzt alsdann Alkohol zu. Der hierdurch gebildete Niederschlag ist durch wiederholtes Lösen in Wasser und etwas Salzsäure, und Fällen mit Alkohol zu reinigen.

Das Arabin bildet eine weisse, amorphe, glasartig-durchsichtige Masse, welche im lufttrocknen Zustande die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5 + 2H^2O$, bei 100° C. getrocknet $C^6H^{10}O^5 + \frac{1}{2}H^2O$ besitzt. Bei 130° wird das Arabin wasserfrei. Das feuchte, ungetrocknete Arabin löst sich leicht in Wasser, dagegen quillt das getrocknete darin nur gallert-

artig auf. Nach Zusatz von etwas Kalkwasser oder von etwas Kali- oder Natronlauge löst auch das getrocknete Arabin sich leicht wieder in Wasser auf. Die wässerige Lösung des reinen, ungetrockneten Arabins wird durch Alkohol nicht gefällt; erst auf Zusatz von etwas Säure oder Salzlösung tritt Fällung ein. Die wässerige Arabinlösung, ebenso Gummiarabicumlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links.

Das Arabin röthet Lackmuspapier; mit Basen verbindet es sich zu Salzen, von denen die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Arabin in Lactose: $C^6H^{12}O^6$, und in Arabinose oder Gummizucker: $C^6H^{12}O^6$, übergeführt. Durch Salpetersäure wird es zu Schleimsäure oxydirt; nebenbei entsteht Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure. Fehling'sche Kupferlösung (s. Traubenzucker) wird durch Arabin nicht reducirt.

Wird das arabische Gummi längere Zeit auf 120 bis 150° C. erhitzt, so verliert es seine Löslichkeit in Wasser und quillt alsdann darin nur auf. Scheidet man aus derartigem Gummi das Arabin aus, so erhält man dasselbe als eine voluminöse, sauer reagirende Masse, die sich auch im feuchten Zustande nicht in Wasser löst, sondern darin nur aufquillt. Man hat letztere Verbindung daher, zum Unterschiede von dem in Wasser löslichen Arabin, als Metarabin, oder auch als Metarabinsäure, Metagummisäure, Cerasin, Cerasinsäure bezeichnet. Beim Lösen in Kalkwasser oder Natronlauge geht das Metarabin wieder in gewöhnliches Arabin über. Metarabin scheidet sich auch ab beim Uebergiessen von concentrirter Gummilösung mit concentrirter Schwefelsäure, oder wenn man 25 g arabisches Gummi mit 50 ccm starken Alkohols, 10 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure 24 Stunden in Berührung lässt.

Das arabische Gummi findet wegen der dickflüssigen, klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung Anwendung als Verdickungsmittel, zum Kleben, zur Herstellung von Oel- und Harzemulsionen etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des naturellen Gummi arabicum ergiebt sich zur Genüge durch das Aeussere, die Form und Farbe der einzelnen Stücke, sowie die vollkommene Löslichkeit in Wasser.

Zum Nachweise von Dextrin in gepulvertem Gummi oder in Gummilösung erwärme man eine Probe der zu prüfenden Gummilösung mit einem gleichen Volume Fehling'scher Kupferlösung (s. Traubenzucker) einige Zeit im Wasserbade. Das käufliche Dextrin bewirkt eine mehr oder minder starke Abscheidung von rothem Kupferoxydul, wogegen Gummi entweder gar nicht, oder doch nur in sehr geringem Maasse reducirend wirkt. Zum Vergleiche führe man die gleiche Reaction mit notorisch reinem Gummi aus.

Kirschgummi.

(Cerasin.)

Das aus dem Stamme der Obstbäume, der Kirschen, Pflaumen, Aprikosen etc. sich ausscheidende Gummi ist ein Gemenge aus dem in Wasser löslichen Cal-

ciumsalze des Arabins und dem darin nur aufquellenden des Metarabins. Beide Salze können durch kaltes Wasser von einander getrennt werden.

Ein dem Kirschgummi (Cerasin) sehr ähnliches, wenn nicht damit identisches Gummi findet sich auch in den normalen Zuckerrüben — Rübengummi: $2C^6H^{10}O^5 + H^2O$, früher auch Metapectinsäure genannt —.

Traganthgummi.
(Traganthin.)

Das Traganthgummi besteht aus den an der Luft erhärteten Ausschwitzungen verschiedener in Kleinasien, Persien, Griechenland etc. heimischen Astragalusarten. Die Form und Farbe des Traganths ist eine verschiedene — hornartige, blättrige oder wurmförmige Stücke —. Der Traganth enthält die Calcium-, Kalium- und Magnesiumsalze von etwa 8 bis 10 Proc. Arabin (in Wasser löslicher Theil) und von etwa 60 bis 70 Proc. Traganthin (in Wasser zu einer Gallerte nur aufquellender Theil). Ausser diesen beiden Verbindungen enthält er Wasser, etwas Stärke und Cellulose, sowie kleine Mengen stickstoffhaltiger Substanzen.

Der Traganth dient als Bindemittel bei der Herstellung von Pillen, Dragées, Räucherkerzen, Sprengkohle etc.

Dem Traganth sehr nahe steht das Bassoragummi, welches aus den Salzen des Arabins und eines als Bassorin bezeichneten, dem Traganthin und Cerasin sehr ähnlichen, schleimartigen Stoffes besteht.

Pflanzenschleime.

Als Pflanzenschleime oder vegetabilische Gallerten bezeichnet man Stoffe, welche in zahlreichen Pflanzen vorkommen und in Folge dessen bewirken, dass die betreffenden Pflanzentheile beim Uebergiessen mit kaltem oder warmem Wasser schleimige Flüssigkeiten liefern. Die Natur dieser Pflanzenschleime ist bis jetzt nur wenig erforscht; sie scheinen jedoch in naher Beziehung zu stehen einestheils zur Cellulose, anderentheils zum Arabin.

Derartige Pflanzenschleime finden sich z. B. in den Knollen verschiedener Orchisarten (Salep), in den Quittenkernen, im Leinsamen, Flohsamen, in den Cubeben, in der Althäawurzel, in verschiedenen Fucusarten (Caragheen) etc.

Pectinstoffe.

Als Pectinstoffe oder als Pectinkörper bezeichnet man eine Reihe wenig charakterisirter, stickstofffreier, im Pflanzenreiche weit verbreiteter Substanzen, welche namentlich in fleischigen Früchten und Wurzeln (Rüben) vorkommen. Dieselben stehen zu den Kohlehydraten, und hiervon speciell zu den Gummiarten und Pflanzenschleimen, in naher Beziehung, jedoch ist ihre Kenntniss bisher noch als eine sehr lückenhafte zu bezeichnen.

Als die Grundsubstanz der Pectinstoffe nimmt man die in Wasser völlig unlösliche Pectose an, welche auf den Zellwänden der unreifen Früchte und der Rüben abgelagert ist. Durch den Reifungsprocess, durch Kochen mit

Beschaffenheit und geht in eine klare, leicht filtrirbare Flüssigkeit über, welche den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ablenkt. Die Stärke ist hierdurch in eine isomere, in Wasser lösliche Modification — die lösliche Stärke oder das Amylogen — übergeführt worden, die aus jener Flüssigkeit durch Zusatz von Alkohol abgeschieden werden kann. Das Amylogen löst sich im frisch gefällten, nicht getrockneten Zustande leicht wieder in Wasser auf, nicht dagegen, nachdem es zuvor getrocknet war. Durch Jodlösung wird die Lösung des Amylogens, ebenso wie der Stärkekleister intensiv blau gefärbt.

Die Bildung des Amylogens findet auch statt, wenn die Stärke in heissem Glycerin (1:16) gelöst und die Lösung $^1/_2$ Stunde lang auf 190° C. erhitzt wird. In der Kälte vollzieht sich die gleiche Umwandlung, wenn die Stärke mit einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium, Jodkalium und von anderen, in Wasser leicht löslichen Salzen anhaltend geschüttelt wird. Auch bei der Einwirkung von Diastase, von Chlorzink und von verdünnten Säuren wird aus Stärke vorübergehend Amylogen gebildet, welches jedoch alsbald in Dextrin und weiter in Maltose, bezüglich Traubenzucker übergeht.

Wird die Stärke mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in der Kälte längere Zeit behandelt und die erzielte Lösung von dem Ungelösten abgegossen, so verbleibt nach dem Auswaschen des Ungelösten mit Wasser und schliesslich mit Alkohol ein weisses Pulver zurück, welches sich in heissem Wasser nahezu klar auflöst. Die auf diese Weise erzielte Lösung enthält eine der Stärke isomere Verbindung, das Amylodextrin, welches sich in mikroskopischen Krystallen daraus abscheidet, sobald man die Lösung gefrieren und wieder aufthauen lässt, oder wenn man sie mit Alkohol versetzt.

Das Amylodextrin bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches kaum in kaltem Wasser, leicht aber in heissem Wasser löslich ist. Die Lösung desselben dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Jodlösung färbt dieselbe nur violett bis roth; Gerbsäure und Bleiessig sind, im Gegensatze zur Stärkelösung, ohne Einwirkung. Trocknes Amylodextrin wird durch Jodlösung entweder gar nicht oder doch nur schwach gelb gefärbt.

Die charakteristische Reaction der chemisch unveränderten Stärke ist die tiefe Blaufärbung, welche sie durch Jodlösung annimmt, wenn sie in fester Gestalt oder in Form von Kleister mit letzterem Reagens in Berührung gebracht wird. Die hierbei entstehende tiefblaue Verbindung — die Jodstärke — ist nur eine sehr lose, die bisher nicht von bestimmter Zusammensetzung isolirt werden konnte. Schon beim Erwärmen oder beim Behandeln mit Alkohol wird die Jodstärke zersetzt. Durch Brom wird die Stärke nur gelb gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Stärke in der Kälte ohne Färbung auf; es entsteht hierbei zunächst eine ätherartige Verbindung von Stärke und Schwefelsäure, die Amylumschwefelsäure, und bei wei-

durch zwei bis vier einander sich schneidende Flächen abgestumpft. Der Kern ist ein centraler und die Schichtung eine concentrische (Fig. 62).

Prüfung. Das Arrowroot bilde ein mattweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Thln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, schwach bläulich-weissen, geruchlosen Schleim liefert. Die mit 10 Thln. einer Mischung aus 2 Thln. Salzsäure (specif. Gew. 1,124) und 1 Thl. Wasser zehn Minuten lang geschüttelte Marantastärke setze sich zum grössten Theil unverändert, pulverig wieder ab; es entstehe hierbei weder eine Gallerte, noch trete ein krautartiger, auf Kartoffelstärke hinweisender Geruch auf.

Die Aechtheit der Marantastärke — nach der Pharm. germ. soll nur das Stärkemehl von *Maranta arundinacea* arzneilich angewendet werden —, sowie die Abwesenheit fremder Stärkearten, besonders von Kartoffelstärke, ist durch die mikroskopische Prüfung (300- bis 400fache Vergrösserung) zu constatiren (vergl. obige Abbildungen).

Die Arrowrootstärke findet nur arzneiliche Anwendung.

Sago.

Die Sagostärke wird aus dem Stammmarke der auf den südasiatischen und australischen Inseln weit verbreiteten Sagopalmen, besonders des *Matroxylon Sagu*, gewonnen. Zu diesem Zwecke wird das Stärkemehl aus dem Marke der zerkleinerten Stämme, ähnlich wie bei der Darstellung der Kartoffelstärke, durch Wasser ausgewaschen und durch Abschlämmen und Coliren gereinigt. Um die so gewonnene Palmenstärke oder das Sagomehl in den gekörnten Zustand: Sagokörner, überzuführen, wird es noch feucht durch Siebe von verschiedener Maschenweite gedrückt; die auf diese Weise erhaltenen eckigen Körner werden alsdann auf sehr primitiv eingerichteten Schüttelvorrichtungen abgerundet, die gleich grossen Stücke durch Absieben von einander getrennt und letztere schliesslich auf eisernen Pfannen bei gelindem Kohlenfeuer und unter fortwährendem Umrühren getrocknet. Hierbei wird ein Theil des Stärkemehls verkleistert, wodurch der Rest der Stärke zu durchscheinenden, harten Körnern zusammenklebt.

Der Sago, welcher somit aus zum Theil unveränderten, zum Theil verkleisterten Palmstärkekörnern besteht, kommt in mehreren nach Farbe, Feinheit und Herkunft unterschiedenen Sorten im Handel vor. Der ostindische Sago bildet gewöhnlich harte, runde, etwa hirsekorngrosse, durchscheinende Körnchen von rein weisser (Perlsago), gelblicher oder röthlicher Farbe. In Wasser quellen die Sagokörner allmälig auf und es können dann leicht die charakteristischen Formen der Stärkekörner (Fig. 64) erkannt werden. Die Palmstärkekörner besitzen eine unregelmässig eirunde Gestalt. Häufig sind sie etwas verlängert, auch wohl an dem einen Ende abgeflacht. Ihr Durchmesser beträgt 0,03 bis 0,07 mm. Der Kern ist meist excentrisch, ebenso auch die deutlich hervortretende Schichtung. Viele der Palmstärkekörner sind eigenthümlich zusammengesetzt, indem an dem Hauptkorne noch ein oder zwei höckerartige, flachgewölbte Nebenkörner angewachsen sind (Fig. 64).

Der inländische, aus Kartoffelstärke fabricirte Sago, welcher häufig dem ächten substituirt wird, besteht ganz aus aufgequollenen Stärkekörnern, deren mikroskopische Form leicht den Ursprung derselben erkennen lässt.

Zur quantitativen Bestimmung der Stärke koche man 3 g einer zuvor bei 100 bis 110° C. getrockneten Durchschnittsprobe drei Stunden lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 200 ccm Wasser und 20 ccm reiner Salzsäure von 25 Proc. HCl. Nach dem Erkalten werde die Flüssigkeit mit Natronlauge neutralisirt, auf 500 ccm verdünnt und in letzterer Flüssigkeit alsdann nach der Filtration die Menge des gebildeten Traubenzuckers bestimmt (s. unter Traubenzucker). 180 Thle. des auf diese Weise ermittelten Traubenzuckers: $C^6H^{12}O^6$, entsprechen 162 Thln. Stärke: $C^6H^{10}O^5$.

Weizenstärke.

Amylum tritici.

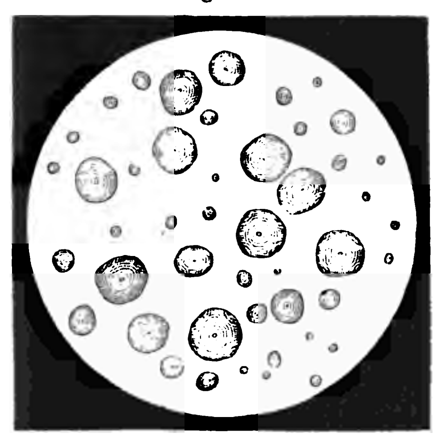
Um die Stärke aus den Weizenkörnern darzustellen, ist es erforderlich, dieselbe von den gleichzeitig vorhandenen stickstoffhaltigen Bestandtheilen, dem Kleber, zu trennen. Diese Scheidung geschieht nach dem älteren Verfahren durch Gährenlassen des eingequellten und zerquetschten Weizens, nach dem neueren Verfahren von Martin durch mechanisches Auswaschen von Weizenmehl.

Um nach dem älteren Verfahren den Kleber zu entfernen, überlässt man den zerquetschten Weizen mit Wasser je nach der Jahreszeit 2 bis 4 Wochen unter zeitweiligem Umrühren sich selbst. Die kleinen Mengen von Zucker, welche in dem Weizen vorhanden sind, gehen hierbei unter Entwickelung von Kohlensäure zunächst in alkoholische Gährung über. Der hierbei gebildete Alkohol wird jedoch alsbald durch Oxydation in Essigsäure verwandelt. Durch Einwirkung des zum Theil sich zersetzenden Klebers findet auf Kosten einer kleinen Menge Stärkemehls gleichzeitig eine Milchsäure- und Buttersäuregährung (vergl. S. 172) statt. Die in Folge dieser Gährungsprocesse gebildeten Säuren, die Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure, lösen sowohl den zum Theil bereits zersetzten, als auch den noch unverändert gebliebenen Kleber leicht auf, während das Stärkemehl und die Hülsen des Weizens im Wesentlichen unverändert bleiben. Aus der vergohrenen Masse wird alsdann das Stärkemehl in kupfernen, an der Peripherie durchlöcherten, rotirenden Trommeln durch zufliessendes Wasser aus den zurückbleibenden Hülsen ausgewaschen und die hierbei resultirende milchige Flüssigkeit in Sammelbottichen hierauf sich selbst überlassen. Die Stärke setzt sich hierbei als ein compacter Bodensatz ab, auf dessen Oberfläche sich die noch beigemengten kleinen Mengen von Kleber und Hülsen ablagern. Letztere Verunreinigungen werden durch Abreiben mit wenig Wasser leicht entfernt, hierauf die Stärke von Neuem durch Rührwerke in Wasser suspendirt, abermals, und zwar in gemauerten Kästen, zum Absetzen gebracht, schliesslich die compacte Masse in viereckigen Stücken ausgestochen, um nach entsprechender Zerkleinerung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mässiger Wärme getrocknet zu werden.

Zur Gewinnung der Weizenstärke ohne Gährung wird Weizenmehl zu einem Teige angerührt und aus letzterem das Stärkemehl durch Auswaschen mit Wasser auf siebartigen Vorrichtungen entfernt. Der Kleber bleibt hierbei auf dem Siebe zurück. Die weitere Behandlung der hierbei resultirenden milchigen Flüssigkeit ist eine ähnliche, wie bei dem älteren Verfahren. Während jedoch bei dem älteren Verfahren der Kleber verloren geht, wird er bei dem Verfahren von Martin als werthvolles Nebenproduct gewonnen.

Eigenschaften. Die käufliche Weizenstärke bildet je nach der Art des Trocknens mehr oder minder regelmässig-prismatische oder unregelmässige, eckige Stücke, welche zerrieben ein zartes, mattes, bläulichweisses, geruch- und geschmackloses Pulver liefern. Unter dem Mikroskope erscheint die Weizenstärke in Gestalt von linsen- oder nierenförmigen Körnern verschiedener Grösse. Die grossen Körner messen 0,035 bis 0,037 mm, die kleinen 0,008 mm im Durchmesser; Mittelformen zwischen beiden Grössen sind verhältnissmässig nur wenig vorhanden. Viele der Weizenstärkekörper zeigen unter Wasser betrachtet weder einen Kern, noch eine Schichtung, andere dagegen lassen einen centralen Kern und eine deutliche concentrische Schichtung wahrnehmen (siehe Fig. 56). Die nierenförmigen Körner zeigen bisweilen eine Längsspalte.


Fig. 56.



Weizenstärke, 300fache Vergr. *)

Prüfung. Die Reinheit der Weizenstärke charakterisirt sich zunächst durch die im Vorstehenden angegebenen äusseren und mikroskopischen Merkmale. Bei 100° verliere sie nicht mehr als 15 Proc. an Gewicht. Der Aschengehalt übersteige 0,5 bis 0,6 Proc. nicht. Die Reaction sei eine vollständig neutrale.

Mit 100 Thln. kochenden Wassers liefere die Weizenstärke einen etwas milchigen, weissen, geruchlosen Schleim. Schüttelt man 1 Thl. Weizenstärke mit 10 Thln. eines Gemisches aus 2 Thln. Salzsäure von 25 Proc. HCl und 1 Thl. Wasser, so resultirt nach einiger Zeit eine vollkommen geruchlose Gallerte. Beigemengte Kartoffelstärke würde sich hierbei durch einen eigenthümlichen, krautartigen Geruch bemerkbar machen. Kartoffelstärke, sowie andere fremde Stärkesorten lassen sich ferner an ihrer abweichenden Form unter dem Mikroskope (300- bis 400fache Vergrösserung) erkennen.

Die Weizenstärke findet eine ausgedehnte Verwendung zum Steifen der Wäsche, zum Leimen des Papieres, zur Herstellung der Appretur und der Schlichte in der Leinen- und Baumwollenindustrie, zur Herstellung von Puder, von Stärkegummi etc.

*) Die mikroskopischen Abbildungen der verschiedenen Stärkearten sind auf Veranlassung des Verfassers von Herrn Apotheker Adolf Meyer nach der Natur gezeichnet worden.

Kartoffelstärke.

Amylum solani tuberosi, Kraftmehl.

Die Fabrikation der Kartoffelstärke geschieht durch Zerreiben der sorgfältig gereinigten Kartoffeln, Auswaschen des Stärkemehls aus der breiartigen Masse auf siebartigen Vorrichtungen durch Wasser und Reinigen der so gewonnenen, in Wasser suspendirten Stärke durch Absetzenlassen, Abschaben und Abreiben der auf der Oberfläche der compacten Stärkemasse sich ablagernden grauen schlammigen Schicht des durch die verschiedenen Siebe mit hindurchgegangenen Kartoffelmarks. Das so gereinigte Stärkemehl wird zur vollständigen Beseitigung der Beimengungen von Neuem in Wasser suspendirt und dann abermals durch Absetzenlassen etc. gereinigt, nachdem es zuvor ein sehr feines Sieb passirt hatte.

Eigenschaften. Die Kartoffelstärke bildet mattweisse, leicht zu einem schwach glänzenden Pulver zerfallende Stücke. Der daraus dargestellte Kleister (1 : 100) zeichnet sich durch einen eigenthümlichen, krautartigen Geruch und Geschmack aus. Der gleiche Geruch tritt in noch stärkerem Maasse hervor, wenn man die Kartoffelstärke mit verdünnter Salzsäure schüttelt (s. Prüfung der Weizenstärke). Unter dem Mikroskope erscheint die Kartoffelstärke in ziemlich grossen, muschel-, ei- oder birnförmigen Körnern, mit excentrischem, meist am schmäleren Ende gelegenem Kerne und sehr deutlicher excentrischer Schichtung (Fig. 57). Die Grösse der Kartoffelstärkekörner schwankt zwischen 0,06 und 0,1 mm. Die kleinen Körner haben häufig eine kugelige Gestalt.

Fig. 57.



Kartoffelstärke, 300fache Vergr.

Prüfung. Die Kartoffelstärke besitze mattweisse Farbe und liefere (1 : 100) einen etwas milchigen, keine Cellulosepartikelchen absetzenden Schleim. Die beigemengte Cellulose (Kartoffelmark) wird noch sichtbarer, wenn man jenen Schleim nach Zufügung von 10 g Salzsäure (specif. Gewicht 1,124) einige Zeit lang kocht.

Bei 100 bis 110^{0} verliere sie nicht mehr als 18 Proc. an Gewicht. Der Aschengehalt übersteige 0,5 bis 0,6 Proc. nicht.

Die Kartoffelstärke findet eine ähnliche Verwendung wie die Weizenstärke. In besonders ausgedehntem Maasse dient sie zur Herstellung von Dextrin und Traubenzucker.

Arrowrootstärke.

Amylum marantae, *Arrowroot*, Marantastärke, Pfeilwurzelmehl.

Die Marantastärke oder das sogenannte westindische Arrowroot wird aus dem fleischigen Wurzelstocke von *Maranta arundinacea* gewonnen, einer der Familie der Marantaceen angehörenden, staudenartigen Pflanze, die ausser ihrer ursprünglichen Heimath Westindien jetzt in vielen Tropenländern cultivirt wird. Das meiste Arrowroot liefert St. Vincent, Bermudas und Jamaica.

Fig. 58.



Arrowroot von St. Vincent, 300fache Vergr.

Fig. 59.



Arrowroot von St. Thomas, 300fache Vergr.

Fig. 60.



Arrowroot von Port Natal, 300fache Vergr.

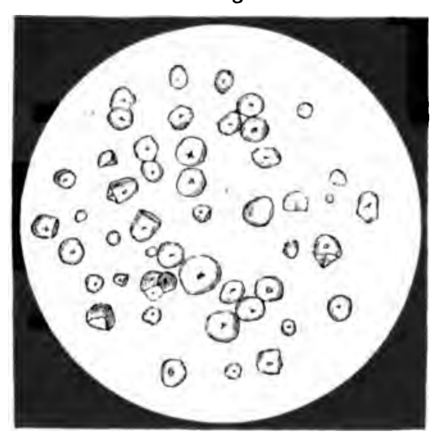
Fig. 61.



Arrowroot von Curcumaleucorrhiza, 300fache Vergr.

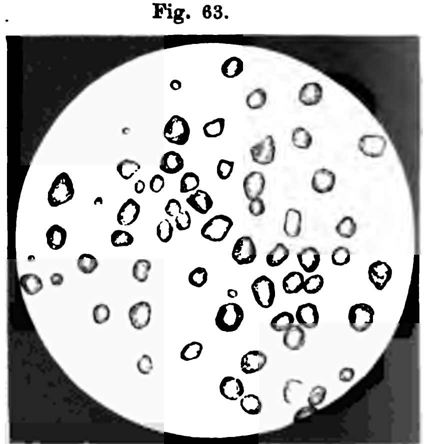
Die Marantastärke bildet ein feines, mattweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Thln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, durchsichtigen Schleim liefert. Unter dem Mikroskope erscheint die Marantastärke in ovaler, eiförmiger, jedoch nicht mathematisch regelmässiger Gestalt. Die einzelnen Körnchen haben einen Durchmesser von 0,01 bis 0,05 mm; sie sind mithin viel kleiner als die der häufig zur Verfälschung benutzten Kartoffelstärke. In den einzelnen Körnchen liegt der Kern meist gegen das stumpfere Ende zu, seltener in der Mitte. Die Schichtung ist eine sehr deutliche und zwar excentrische (Fig. 58 bis 60).

Fig. 62.



Stärke von Manihot utilissima, 300fache Vergr.

Fig. 63.



Arrowroot, falsches Cassavamehl, aus dem Stamm von Manihot utilissima, 300fache Vergr.

Unter der Bezeichnung ostindisches Arrowroot (Malabar-, Bombay-Tikorarrowroot), bisweilen auch fälschlicherweise als Marantastärke, kommt im Handel das Stärkemehl aus den Wurzelstöcken verchiedener Curcumaarten vor, besonders von *Curcuma leucorrhiza* und *C. angustifolia*. Das Curcumastärkemehl erscheint unter dem Mikroskope in flachen, elliptischen oder eiförmigen Körnchen, die an dem einen Ende abgestumpft sind, an dem anderen dagegen in eine stumpfe Spitze auslaufen (Fig. 61). Der Kern liegt ganz nahe der Spitze. Die Schichtung ist in hohem Maasse, und zwar halbmondförmig, ausgeprägt.

Das brasilianische Arrowroot (Tapiocca-, Kassava-, Manihotstärke), welches aus den blausäurehaltigen (vermuthlich in Folge eines Gehaltes an Amygdalin) Knollen von *Manihot utilissima*, einer in Brasilien heimischen Euphorbiacee, gewonnen wird, besteht ursprünglich aus 2, 3 oder 4 zusammenhängenden Körnchen, welche sich beim Trocknen von einander trennen und dann unter dem Mikroskope eine paukenförmige Gestalt zeigen. Häufig erscheinen die Körnchen an der Basis

durch zwei bis vier einander sich schneidende Flächen abgestumpft. Der Kern ist ein centraler und die Schichtung eine concentrische (Fig. 62).

Prüfung. Das Arrowroot bilde ein mattweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Thln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, schwach bläulich-weissen, geruchlosen Schleim liefert. Die mit 10 Thln. einer Mischung aus 2 Thln. Salzsäure (specif. Gew. 1,124) und 1 Thl. Wasser zehn Minuten lang geschüttelte Marantastärke setze sich zum grössten Theil unverändert, pulverig wieder ab; es entstehe hierbei weder eine Gallerte, noch trete ein krautartiger, auf Kartoffelstärke hinweisender Geruch auf.

Die Aechtheit der Marantastärke — nach der Pharm. germ. soll nur das Stärkemehl von *Maranta arundinacea* arzneilich angewendet werden —, sowie die Abwesenheit fremder Stärkearten, besonders von Kartoffelstärke, ist durch die mikroskopische Prüfung (300- bis 400fache Vergrösserung) zu constatiren (vergl. obige Abbildungen).

Die Arrowrootstärke findet nur arzneiliche Anwendung.

Sago.

Die Sagostärke wird aus dem Stammmarke der auf den südasiatischen und australischen Inseln weit verbreiteten Sagopalmen, besonders des *Matroxylon Sagu*, gewonnen. Zu diesem Zwecke wird das Stärkemehl aus dem Marke der zerkleinerten Stämme, ähnlich wie bei der Darstellung der Kartoffelstärke, durch Wasser ausgewaschen und durch Abschlämmen und Coliren gereinigt. Um die so gewonnene Palmenstärke oder das Sagomehl in den gekörnten Zustand: Sagokörner, überzuführen, wird es noch feucht durch Siebe von verschiedener Maschenweite gedrückt; die auf diese Weise erhaltenen eckigen Körner werden alsdann auf sehr primitiv eingerichteten Schüttelvorrichtungen abgerundet, die gleich grossen Stücke durch Absieben von einander getrennt und letztere schliesslich auf eisernen Pfannen bei gelindem Kohlenfeuer und unter fortwährendem Umrühren getrocknet. Hierbei wird ein Theil des Stärkemehls verkleistert, wodurch der Rest der Stärke zu durchscheinenden, harten Körnern zusammenklebt.

Der Sago, welcher somit aus zum Theil unveränderten, zum Theil verkleisterten Palmstärkekörnern besteht, kommt in mehreren nach Farbe, Feinheit und Herkunft unterschiedenen Sorten im Handel vor. Der ostindische Sago bildet gewöhnlich harte, runde, etwa hirsekorngrosse, durchscheinende Körnchen von rein weisser (Perlsago), gelblicher oder röthlicher Farbe. In Wasser quellen die Sagokörner allmälig auf und es können dann leicht die charakteristischen Formen der Stärkekörner (Fig. 64) erkannt werden. Die Palmstärkekörner besitzen eine unregelmässig eirunde Gestalt. Häufig sind sie etwas verlängert, auch wohl an dem einen Ende abgeflacht. Ihr Durchmesser beträgt 0,03 bis 0,07 mm. Der Kern ist meist excentrisch, ebenso auch die deutlich hervortretende Schichtung. Viele der Palmstärkekörner sind eigenthümlich zusammengesetzt, indem an dem Hauptkorne noch ein oder zwei höckerartige, flachgewölbte Nebenkörner angewachsen sind (Fig. 64).

Der inländische, aus Kartoffelstärke fabricirte Sago, welcher häufig dem ächten substituirt wird, besteht ganz aus aufgequollenen Stärkekörnern, deren mikroskopische Form leicht den Ursprung derselben erkennen lässt.

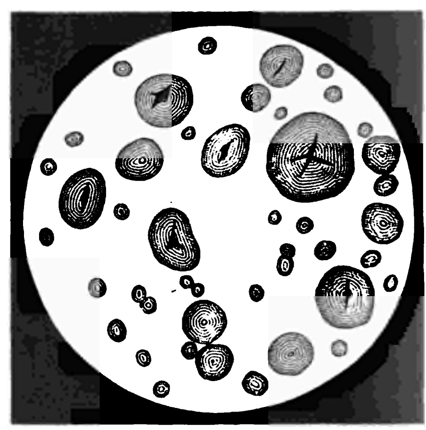
Die Stärkekörner des **Roggens** und der **Gerste** haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denen des Weizens. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als grosse und kleine, linsenförmige Körnchen, die nur verhältnissmässig wenig Uebergänge zwischen beiden Grössen zeigen. Der Durchmesser der grösseren

Fig. 64.



Stärke von ächtem Sago, partiell verkleistert, 300fache Vergr.

Fig. 65.

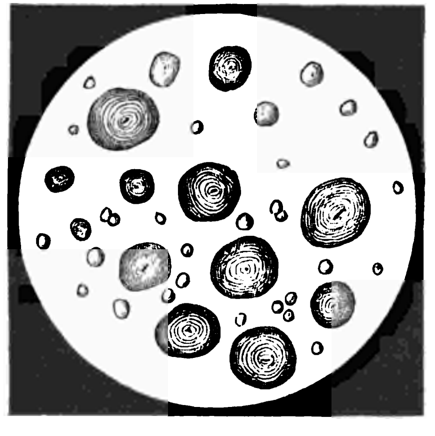


Roggenstärke, 300fache Vergr.

Roggenstärkekörner beträgt 0,037 bis 0,053 mm, der der grösseren Gerstenstärkekörner 0,026 mm. Der Kern ist ein centraler, die Schichtung eine concentrische. Die Gerstenstärkekörner und besonders die Roggenstärkekörner zeigen häufig eine drei- bis vierstrahlige Kernspalte (Fig. 65 u. Fig. 66).

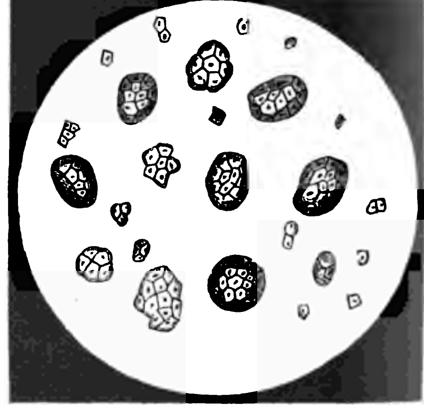
Die **Haferstärke** besteht aus kugeligen oder eiförmigen, aus vielkantigen oder gerundeten, kernlosen Theilkörnchen **zusammengesetzten** Körnern

Fig. 66.



Gerstenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 67.



Haferstärke, 300fache Vergr.

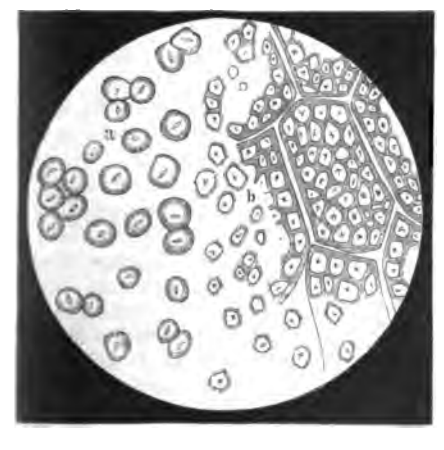
von 0,02 bis 0,04 mm Durchmesser. Die neben den zusammengesetzten Körnern vorkommenden einfachen Körner haben ebenfalls kugelige oder eiförmige Gestalt (Fig. 67).

Die Maisstärke erscheint unter dem Mikroskope als eckige, zum Theil auch abgerundete Körner von 0,01 bis 0,03 mm Durchmesser. Dieselben zeigen meist einen strahligen oder sternförmigen Kern, aber keine Schichtung (Fig. 68).

Zur Gewinnung der Maisstärke werden die eingeweichten, zuvor während kurzer Zeit in schwache Gährung versetzten Maiskörner zerquetscht, die Masse in einen gleichmässigen Brei verwandelt und alsdann die Stärke, ähnlich der Weizenstärke, in Cylindersieben oder in Waschtrommeln ausgewaschen. Um die so erhaltene milchige Flüssigkeit von dem beigemengten Kleber vollständig zu befreien, lässt man dieselbe über eine lange, aus Schiefertafeln zusammengefügte, wenig geneigte schiefe Ebene fliessen. Hierbei setzen sich die specifisch schwereren Stärkekörner zunächst zu Boden, während die leichteren Proteïnstoffe weiter fortgeführt werden.

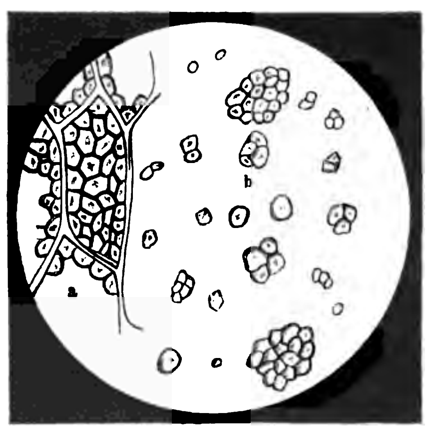
Die Maisstärke findet zu ähnlichen Zwecken wie die gewöhnliche Stärke Verwendung. In feinpulverisirtem Zustande dient sie unter dem Namen Maizena als Nahrungsmittel.

Fig. 68.



Maisstärke, 300fache Vergr.
a. aus dem äusseren, hornartigen Theile.
b. aus dem inneren, mehligen Theile.

Fig. 69.



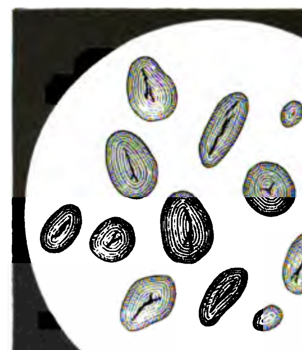
Reisstärke, 300fache Vergr.
a. ein Stück Zellgewebe.
b. freie Stärkekörner.

Die Reisstärke, *Amylum oryzae*, besteht aus einfachen und zusammengesetzten Stärkekörnern. Die einfachen Reisstärkekörnchen sind sehr kleine, scharf vielkantige, häufig mit starker Kernhöhle versehene Gebilde; die zusammengesetzten bilden eiförmige, aus scharfen Theilkörnchen bestehende Massen (Fig. 69).

Die Darstellung der Reisstärke, welche jetzt vielfach zum Steifen der Wäsche und auch als Nahrungsmittel dient, geschieht ähnlich wie die der Maisstärke. Das Aufweichen der Reiskörner geschieht jedoch durch Wasser, dem $^{1}/_{8}$ bis $^{1}/_{2}$ Proc. Natriumhydroxyd zugesetzt ist.

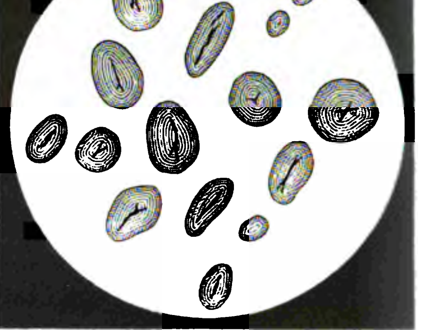
Die aus den Samen der Hülsenfrüchte, der Bohnen (Fig. 70), Erbsen (Fig. 71) und Linsen (Fig. 72), gewonnene Stärke besteht aus eiförmigen

Fig. 70.



Bohnenstärke, 300fache Vergr.

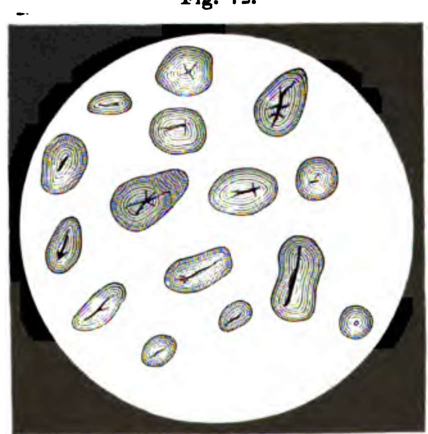
Fig. 71.



Erbsenstärke, 300fache Vergr.

oder nierenförmigen 0,03 bis 0,08 mm im Durchmesser haltenden, einfachen Körnern mit centraler Kernhöhle und deutlicher centraler Schichtung. Die Kernhöhle ist häufig als ein unregelmässiger, rissiger Spalt entwickelt (Fig. 70 bis 72).

Fig. 72.



Linsenstärke, 300fache Vergr.

Der in den Hülsenfrüchten enthaltene Kleber zeichnet sich durch einen eigenthümlichen, unangenehmen, krautartigen Geruch aus. Letzterer macht sich namentlich dann bemerkbar, wenn man das betreffende Mehl mit warmem Wasser anrührt. Diese Eigenthümlichkeit dient zur Erkennung des Mehles von Hülsenfrüchten in dem Mehle der Cerealien.

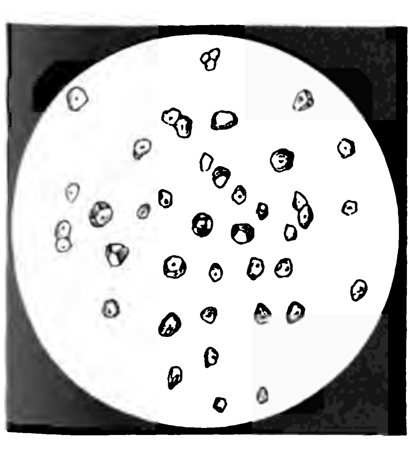
Die Stärkekörner der Hirse (Fig. 73) und des Buchweizens (Fig. 74) kennzeichnen sich durch ihre eigenthümliche, eckige Gestalt.

Die charakteristische Form, welche die verschiedenen Stärkesorten unter dem Mikroskope zeigen, ist für die Prüfung und Unterscheidung der verschiedenen Mehlsorten von grossem Werthe.

Stärkeähnliche Stoffe: $(C^6H^{10}O^5)^n$.

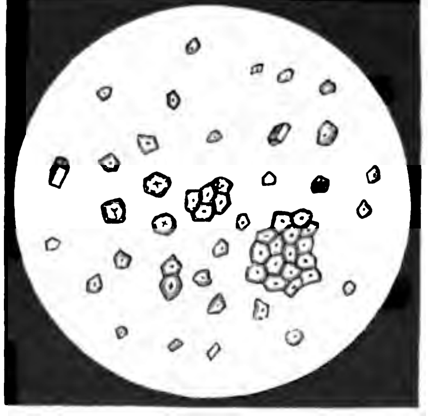
Als stärkeähnliche Stoffe bezeichnet man einige organische Verbindungen der Formel $(C^6H^{10}O^5)^n$, welche in ihren Eigenschaften in der Mitte stehen zwischen der Stärke und den Gummiarten. Sie zeigen nicht die organisirte Structur wie die Stärke, liefern mit Wasser gekocht keinen Kleister und erleiden durch Jodlösung keine Blaufärbung. Zu diesen stärkeähnlichen Stoffen zählt das Inulin, das Lichenin, das Glycogen und das Paramylum.

Fig. 73.



Hirsestärke, 300fache Vergr.

Fig. 74.



Buchweizenstärke, 300fache Vergr.

Inulin: $C^6H^{10}O^5 + xH^2O$ (Helenin, Alantin, Dahlin, Synantherin, Sinistrin), findet sich an Stelle von Stärke in den unterirdischen Theilen vieler Compositen; besonders reich sind daran die Wurzeln von *Inula helenium, Taraxacum officinale, Carlina acaulis, Cichorium intybus*, die Knollen der Dahlien, der Helianthusarten etc.

Zur Darstellung des Inulins zerreibt man die Knollen von Dahlien oder von *Helianthus tuberosus* zu einem gleichmässigen Brei und wäscht daraus auf einem feinen Haarsiebe unter einem schwachen Strahle kalten Wassers das Inulin aus. Aus der abfliessenden milchigen Flüssigkeit setzt sich allmälig das Inulin ab. Scheidet es sich zu langsam ab, so erhitzt man die gesammte Flüssigkeit zum Kochen, trennt das abgeschiedene Eiweiss durch Coliren und stellt alsdann die Lösung einige Tage bei Seite.

Schneller erfolgt die Abscheidung des Inulins aus dieser Lösung, wenn man dieselbe in einer Kältemischung zum Gefrieren bringt. Nach dem Aufthauen scheidet sich alsdann das Inulin zunächst als ein gefärbter Niederschlag ab; derselbe ist zur weiteren Reinigung in heissem Wasser zu lösen, die Lösung zu filtriren und dann abermals zum Gefrieren zu bringen. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis sich das Inulin rein weiss ausscheidet.

Bei Anwendung letzterer Darstellungsmethoden können die zerkleinerten Dahlia- oder Helianthusknollen, oder auch die Wurzel von *Inula helenium*

direct mit Wasser, unter Zusatz von etwas kohlensaurem Calcium (um die Einwirkung der Pflanzensäuren auf das Inulin zu verhindern), ausgekocht werden.

Das Inulin bildet ein weisses, stärkeähnliches Pulver oder eine hornartige, mattweisse Masse ohne Geruch und Geschmack. Bei 100° getrocknet, besitzt es die Zusammensetzung $6(C^6H^{10}O^5) + H^2O$. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in kochendem. In Alkohol ist es nahezu, in Aether vollständig unlöslich. Die wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. Die heisse wässerige Lösung des Inulins bildet beim Erkalten keinen Kleister. Jodlösung färbt das Inulin gelb. Mit verdünnter Schwefelsäure, oder längere Zeit mit Wasser gekocht, geht es in Fruchtzucker über. Salpetersäure verwandelt es in Ameisensäure, Glycolsäure, Oxalsäure und Traubensäure.

Das Inulin findet Verwendung zur Herstellung von Brod für Diabetiker.

Lichenin: $(C^6H^{10}O^5)^n$ (Moosstärke), kommt in vielen Flechten, namentlich im isländischen Moose vor. Zur Darstellung des Lichenins extrahirt man zerkleinertes isländisches Moos nach einander mit Alkohol, Aether, schwacher Sodalösung, verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser, und kocht es schliesslich mit Wasser aus. Der heisse colirte Auszug gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte, die sich durch Zusatz von Alkohol oder beim Eintrocknen in eine harte, gummiartige, geruch- und geschmacklose Masse verwandelt. Jodlösung färbt das Lichenin gelb oder braun. In kaltem Wasser quillt es gallertartig auf, in heissem Wasser ist es leicht löslich; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Gallerte. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht es in einen gährungsfähigen, bisher nicht näher charakterisirten Zucker über.

Glycogen: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in der thierischen Leber. Nach dem Tode verschwindet es allmälig, indem es in Traubenzucker übergeht. Es ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit löst. In Alkohol ist es unlöslich. Jodlösung färbt es burgunderroth. Verdünnte Säuren und Fermente führen es sehr leicht in Traubenzucker über.

Paramylum: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in Gestalt von Körnchen in dem Infusorium *Euglena viridis*. Es ist der Stärke sehr ähnlich, wird jedoch durch Jod nicht gefärbt. In kaltem Wasser ist es nicht löslich, in kochendem quillt es gallertartig auf.

c. Gummiarten.

Als Gummiarten bezeichnet man eine Anzahl isomerer Kohlehydrate $(C^6H^{10}O^5)^n$, welche amorphe, durchscheinende Massen bilden, die sich in kaltem Wasser zu schleimigen Flüssigkeiten lösen oder zu Gallerten aufquellen, in Alkohol aber unlöslich sind.

Die als Gummiarten zusammengefassten Kohlehydrate zerfallen nach ihrem Vorkommen und ihren Eigenschaften in zwei Gruppen: die Pflanzengummiarten und das Stärkegummi.

Die Lösung der im Pflanzenreiche besonders verbreiteten Pflanzengummiarten dreht den polarisirten Lichtstrahl meist nach links, während

die des künstlich aus Stärke dargestellten Stärkegummis denselben nach rechts ablenkt. Basisch essigsaures Blei fällt nur die Lösungen der Pflanzengummi, nicht die des Stärkegummis. Salpetersäure bildet aus dem Pflanzengummi Schleimsäure, neben Zuckersäure und Oxalsäure, aus dem Stärkegummi dagegen hauptsächlich Oxalsäure, neben wenig Zuckersäure und Weinsäure.

1. Pflanzengummi.

Nach ihrem Verhalten gegen Wasser theilt man die Pflanzengummi ein in eigentliche Gummiarten, die sich in Wasser leicht lösen, und in Pflanzenschleime, die darin nur zu Gallerten aufquellen.

Die natürlich im Pflanzenreiche vorkommenden Gummi- und Schleimarten bestehen meist aus den Kalium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen der betreffenden Kohlehydrate, aus denen letztere erst durch Salzsäure zur Abscheidung gelangen. Es tragen diese Verbindungen daher sämmtlich den Charakter einer schwachen Säure.

Arabisches Gummi.
Gummi arabicum.

Als arabisches Gummi bezeichnet man die durch Eintrocknen an der Luft erhärteten Ausschwitzungen verschiedener tropischer Acacia- und Mimosaarten. Dasselbe bildet farblose oder mehr oder minder gelb gefärbte, durchsichtige, rundliche, amorphe Massen mit muschligem, glasglänzendem Bruche. In Wasser löst sich dasselbe (etwa 1 : 1) zu einer dicken, klebrigen, fast geruch- und geschmacklosen, sauer reagirenden Flüssigkeit — *Mucilago Gummi arabici* —. In Alkohol und in Aether ist es unlöslich.

Das arabische Gummi besteht im Wesentlichen aus den sauren Calcium- und Kaliumsalzen einer schwachen, als Arabin, Arabinsäure oder Gummisäure bezeichneten Säure. Beim Glühen verbleibt daher ein etwa 3 bis 4 Proc. betragender Aschenrückstand.

Um das reine Arabin aus dem arabischen Gummi darzustellen, säuert man die concentrirte wässerige Lösung desselben stark mit Salzsäure an und setzt alsdann Alkohol zu. Der hierdurch gebildete Niederschlag ist durch wiederholtes Lösen in Wasser und etwas Salzsäure, und Fällen mit Alkohol zu reinigen.

Das Arabin bildet eine weisse, amorphe, glasartig-durchsichtige Masse, welche im lufttrocknen Zustande die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5 + 2H^2O$, bei 100° C. getrocknet $C^6H^{10}O^5 + \frac{1}{2}H^2O$ besitzt. Bei 130° wird das Arabin wasserfrei. Das feuchte, ungetrocknete Arabin löst sich leicht in Wasser, dagegen quillt das getrocknete darin nur gallert-

artig auf. Nach Zusatz von etwas Kalkwasser oder von etwas Kali- oder Natronlauge löst auch das getrocknete Arabin sich leicht wieder in Wasser auf. Die wässerige Lösung des reinen, ungetrockneten Arabins wird durch Alkohol nicht gefällt; erst auf Zusatz von etwas Säure oder Salzlösung tritt Fällung ein. Die wässerige Arabinlösung, ebenso Gummiarabicumlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links.

Das Arabin röthet Lackmuspapier; mit Basen verbindet es sich zu Salzen, von denen die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Arabin in Lactose: $C^6H^{12}O^6$, und in Arabinose oder Gummizucker: $C^6H^{12}O^6$, übergeführt. Durch Salpetersäure wird es zu Schleimsäure oxydirt; nebenbei entsteht Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure. Fehling'sche Kupferlösung (s. Traubenzucker) wird durch Arabin nicht reducirt.

Wird das arabische Gummi längere Zeit auf 120 bis 150° C. erhitzt, so verliert es seine Löslichkeit in Wasser und quillt alsdann darin nur auf. Scheidet man aus derartigem Gummi das Arabin aus, so erhält man dasselbe als eine voluminöse, sauer reagirende Masse, die sich auch im feuchten Zustande nicht in Wasser löst, sondern darin nur aufquillt. Man hat letztere Verbindung daher, zum Unterschiede von dem in Wasser löslichen Arabin, als Metarabin, oder auch als Metarabinsäure, Metagummisäure, Cerasin, Cerasinsäure bezeichnet. Beim Lösen in Kalkwasser oder Natronlauge geht das Metarabin wieder in gewöhnliches Arabin über. Metarabin scheidet sich auch ab beim Uebergiessen von concentrirter Gummilösung mit concentrirter Schwefelsäure, oder wenn man 25 g arabisches Gummi mit 50 ccm starken Alkohols, 10 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure 24 Stunden in Berührung lässt.

Das arabische Gummi findet wegen der dickflüssigen, klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung Anwendung als Verdickungsmittel, zum Kleben, zur Herstellung von Oel- und Harzemulsionen etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des naturellen Gummi arabicum ergiebt sich zur Genüge durch das Aeussere, die Form und Farbe der einzelnen Stücke, sowie die vollkommene Löslichkeit in Wasser.

Zum Nachweise von Dextrin in gepulvertem Gummi oder in Gummilösung erwärme man eine Probe der zu prüfenden Gummilösung mit einem gleichen Volume Fehling'scher Kupferlösung (s. Traubenzucker) einige Zeit im Wasserbade. Das käufliche Dextrin bewirkt eine mehr oder minder starke Abscheidung von rothem Kupferoxydul, wogegen Gummi entweder gar nicht, oder doch nur in sehr geringem Maasse reducirend wirkt. Zum Vergleiche führe man die gleiche Reaction mit notorisch reinem Gummi aus.

Kirschgummi.
(Cerasin.)

Das aus dem Stamme der Obstbäume, der Kirschen, Pflaumen, Aprikosen etc. sich ausscheidende Gummi ist ein Gemenge aus dem in Wasser löslichen Cal-

ciumsalze des Arabins und dem darin nur aufquellenden des Metarabins. Beide Salze können durch kaltes Wasser von einander getrennt werden.

Ein dem Kirschgummi (Cerasin) sehr ähnliches, wenn nicht damit identisches Gummi findet sich auch in den normalen Zuckerrüben — Rübengummi: $2\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$, früher auch Metapectinsäure genannt —.

Traganthgummi.
(Traganthin.)

Das Traganthgummi besteht aus den an der Luft erhärteten Ausschwitzungen verschiedener in Kleinasien, Persien, Griechenland etc. heimischen Astragalusarten. Die Form und Farbe des Traganths ist eine verschiedene — hornartige, blättrige oder wurmförmige Stücke —. Der Traganth enthält die Calcium-, Kalium- und Magnesiumsalze von etwa 8 bis 10 Proc. Arabin (in Wasser löslicher Theil) und von etwa 60 bis 70 Proc. Traganthin (in Wasser zu einer Gallerte nur aufquellender Theil). Ausser diesen beiden Verbindungen enthält er Wasser, etwas Stärke und Cellulose, sowie kleine Mengen stickstoffhaltiger Substanzen.

Der Traganth dient als Bindemittel bei der Herstellung von Pillen, Dragées, Räucherkerzen, Sprengkohle etc.

Dem Traganth sehr nahe steht das Bassoragummi, welches aus den Salzen des Arabins und eines als Bassorin bezeichneten, dem Traganthin und Cerasin sehr ähnlichen, schleimartigen Stoffes besteht.

Pflanzenschleime.

Als Pflanzenschleime oder vegetabilische Gallerten bezeichnet man Stoffe, welche in zahlreichen Pflanzen vorkommen und in Folge dessen bewirken, dass die betreffenden Pflanzentheile beim Uebergiessen mit kaltem oder warmem Wasser schleimige Flüssigkeiten liefern. Die Natur dieser Pflanzenschleime ist bis jetzt nur wenig erforscht; sie scheinen jedoch in naher Beziehung zu stehen einestheils zur Cellulose, anderentheils zum Arabin.

Derartige Pflanzenschleime finden sich z. B. in den Knollen verschiedener Orchisarten (Salep), in den Quittenkernen, im Leinsamen, Flohsamen, in den Cubeben, in der Althäawurzel, in verschiedenen Fucusarten (Caragheen) etc.

Pectinstoffe.

Als Pectinstoffe oder als Pectinkörper bezeichnet man eine Reihe wenig charakterisirter, stickstofffreier, im Pflanzenreiche weit verbreiteter Substanzen, welche namentlich in fleischigen Früchten und Wurzeln (Rüben) vorkommen. Dieselben stehen zu den Kohlehydraten, und hiervon speciell zu den Gummiarten und Pflanzenschleimen, in naher Beziehung, jedoch ist ihre Kenntniss bisher noch als eine sehr lückenhafte zu bezeichnen.

Als die Grundsubstanz der Pectinstoffe nimmt man die in Wasser völlig unlösliche Pectose an, welche auf den Zellwänden der unreifen Früchte und der Rüben abgelagert ist. Durch den Reifungsprocess, durch Kochen mit

Wasser, durch Fermente, durch Einwirkung verdünnter Säuren oder ätzender Alkalien erleidet die Pectose mannigfache Umwandlungen. Die hierbei entstehenden, bis jetzt nur ungenügend individualisirten Umwandlungsproducte, das Pectin, das Parapectin, das Metapectin, die Pectinsäure, die Parapectinsäure, die Pectosinsäure, sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil quellen sie nur darin auf oder es gelatiniren die erzielten Lösungen beim Erkalten. Die als Endproduct dieser Umwandlungen auftretende Metapectinsäure scheint mit dem Arabin oder Metarabin identisch zu sein.

2. Stärkegummi.

Dextrin.

Als Stärkegummi oder Dextrin bezeichnet man amorphe, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliche, rechtsdrehende Substanzen, welche als Zwischenproducte entstehen bei der Umwandlung von Stärke in Traubenzucker. Die Ueberführung der Stärke in Dextrin kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Sie geschieht, wie bereits früher (s. Stärke) erwähnt, durch Erhitzen von Stärke auf 200° C., durch Einwirkung von Diastase, sowie von organischen und anorganischen Säuren auf Stärke. Als Endproduct dieser Einwirkungen resultirt Traubenzucker, bezüglich Maltose (bei der Diastasewirkung). Die als Zwischenproducte sich bildenden Dextrine treten hierbei in verschiedenen, allmälig in einander übergehenden Modificationen auf, die sich besonders in dem Verhalten gegen Jodlösung von einander unterscheiden. Als erstes Umwandlungsproduct der Stärke tritt hierbei wahrscheinlich zunächst Amylogen (s. S. 616) auf, als zweites das Amylodextrin (s. S. 616) — beide werden durch Jod blau gefärbt —, als weitere das durch Jod rothbraun gefärbt werdende Erythrodextrin (α-Dextrin) und das durch Jodlösung nicht mehr verändert werdende Achroodextrin (β-Dextrin). Als weitere Umwandlungsproducte des Achroodextrins sind alsdann das Maltodextrin (γ-Dextrin), die Maltose, bezüglich der Traubenzucker aufzufassen.

Das käufliche Dextrin, gewöhnlich schlechtweg Dextrin genannt, besteht im Wesentlichen aus Achroodextrin, dem wechselnde Mengen von Erythrodextrin und auch von Traubenzucker beigemengt sind.

Käufliches Dextrin.

Dextrinum.

Geschichtliches. Das Dextrin ist zuerst von Vauquelin (1811) beobachtet und alsdann von Persoz und Payen (1833) näher untersucht worden.

Das Dextrin findet sich im Blute der Fleisch- und Pflanzenfresser, im Harne der Diabetiker und im Pferdefleische. Ob dasselbe im Pflanzenreiche vorkommt, ist nicht mit Sicherheit festgestellt.

Darstellung. a) Durch Rösten. Um das Stärkemehl durch Röstung in Dextrin überzuführen, erhitzt man fein gepulverte Weizenstärke in einer mit Rührwerk versehenen Trommel von Eisenblech unter fortwährendem Drehen längere Zeit auf etwa 230 bis 260° C. Das Erhitzen geschieht entweder im Oelbade oder durch mässiges directes Feuer.

Das auf diese Weise bereitete, durch weitere Zersetzungsproducte gelblichbraun gefärbte Dextrin wird als Röstgummi, geröstete Stärke oder auch als Leiocome bezeichnet.

b) Durch Einwirkung von Säuren. 1000 Thle. Stärke werden mit 300 Thln. Wasser und 2 Thln. Salpetersäure von 1,36 specif. Gewichte innig gemischt, die so erzielte plastische Masse in Tafeln oder Kuchen geformt und letztere alsdann, nach dem Austrocknen bei 60 bis 80° C., 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° C. erhitzt.

c) Officinelles Dextrin. 150 Thle. Kartoffelstärke werden mit einer Lösung von 4 Thln. krystallisirter Oxalsäure in 750 Thln. Wasser innig gemischt und das Gemenge im Dampfbade in einem bedeckten Gefässe unter öfterem Umrühren so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten durch Zusatz von Jodlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Da von der Dextrinlösung etwas Jod aufgenommen wird, ohne dass dadurch eine Färbung eintritt, so ist es erforderlich, erst die Sättigung der Flüssigkeit mit Jod abzuwarten und dann noch einen kleinen Ueberschuss an Jodlösung zuzufügen.

Wird durch Jodlösung kein Stärkemehl mehr angezeigt, so füge man der Flüssigkeit so viel fein vertheiltes kohlensaures Calcium zu, dass die freie Säure neutralisirt wird, lasse hierauf absetzen und dampfe die filtrirte Lösung im Dampfbade so weit ein, bis die Masse nicht mehr an den Fingern anhaftet. Sodann werde sie in dünne Lamellen ausgezogen und bei mässiger Wärme getrocknet.

d) Reines Dextrin. Das auf die eine oder die andere Weise dargestellte Dextrin enthält immer Traubenzucker beigemengt. Um es davon zu befreien, koche man es zunächst mit Alkohol einige Male aus, löse es dann in wenig Wasser und fälle es hierauf mit Alkohol wieder aus. Das Lösen und Wiederfällen ist einige Male zu wiederholen und schliesslich das reine Dextrin bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen, da feuchtes Dextrin schon über 70° C. zum Theil in Traubenzucker übergeht.

Eigenschaften. Das durch Rösten dargestellte Dextrin bildet ein gelblich-braunes Pulver, das durch Säuren bereitete fast farblose, gummiartige Stücke mit muscheligem Bruche, oder ein weisses, im Aeusseren der Stärke ähnliches Pulver. Es löst sich in etwa der gleichen Menge Wasser zu einer schleimigen, geruchlosen, neutral reagirenden Flüssigkeit von fadem oder sehr schwach süsslichem Geschmacke. Die wässerige Dextrinlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts. In Alkohol und in Aether ist das Dextrin unlöslich.

Bei längerem Liegen an der Luft nimmt das Dextrin 2 Mol. Wasser auf; seine Zusammensetzung entspricht dann der Formel $C^6H^{10}O^5 + 2H^2O$. Verdünnte Säuren führen es in Traubenzucker über, Diastase in Maltose. Salpetersäure bildet daraus Oxalsäure, sowie etwas Zuckersäure und Weinsäure, jedoch keine Schleimsäure. Salpeter-Schwefelsäure erzeugt ein in Wasser unlösliches Dinitrodextrin: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$. Jod wird in kleiner Menge von Dextrinlösung aufgenommen, ohne dass eine Fär-

bung eintritt; in etwas grösserer Menge bewirkt es je nach der Natur des betreffenden Dextrins (vergl. oben) entweder keine, oder nur eine gelbliche bis röthliche Färbung. Beim Erhitzen mit Brom bildet sich zunächst die syrupartige, der Gluconsäure (s. S. 387) isomere Dextronsäure: $C^6H^{12}O^7$; bei weiterer Einwirkung entstehen Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure. Essigsäureanhydrid verwandelt bei 150° C. das Dextrin in das in Wasser unlösliche Triacetyldextrin: $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$.

Fehling'sche Kupferlösung ist in der Kälte ohne Einwirkung auf Dextrin, beim Erwärmen im Wasserbade findet in Folge der Bildung von Traubenzucker eine Reduction statt. Eine mit etwas freier Essigsäure versetzte Lösung von essigsaurem Kupfer — Barfoed's Reagens — wird auch in der Wärme nicht durch Dextrin reducirt (Unterschied von Traubenzucker).

Bleiessig und Bleizucker fällen Dextrinlösung nur auf Zusatz von Ammoniak (Unterschied vom Pflanzengummi). Durch wässerige und alkoholische Lösung von Barythydrat, sowie durch Kalkwasser wird Dextrinlösung gefällt. Zinnchlorür verursacht ebenfalls eine Fällung, nicht dagegen Eisenchlorid, Gerbsäure und Borax. Ueber die Gährungsfähigkeit des Dextrins durch Hefe sind die Ansichten bisher getheilt.

Anwendung. Das Dextrin findet wegen seiner klebenden und verdickenden Eigenschaften häufig Anwendung an Stelle von Gummiarabicum, so z. B. zum Leimen von Papier, zur Appretur und zum Steifen von Geweben, als Klebemittel etc. In der Pharmacie dient es zur Bereitung der trocknen Extracte, in der Chirurgie zur Herstellung fester Verbände.

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Dextrin bilde eine geruchlose, gelbliche, dem arabischen Gummi ähnliche Masse oder ein weissliches, trocknes, geruchloses Pulver, welches bei längerem Liegen an der Luft nicht feucht wird. In einer gleichen Gewichtsmenge Wasser löse es sich vollständig auf zu einer schleimigen, neutral reagirenden Flüssigkeit. An kochenden Alkohol gebe das Dextrin nur möglichst wenig — nicht über 5 Proc. — ab: Traubenzucker.

Der Wassergehalt übersteige 10 Proc. nicht wesentlich; der Aschengehalt betrage nicht mehr als 0,5 Proc.

Die wässerige Lösung (1:10) werde auf Zusatz einer genügenden Menge Jodlösung (vergl. oben) nicht blau gefärbt: Stärke —, durch Bleiessig nicht gefällt: Pflanzengummi —. Chlorcalciumlösung verursache darin nach dem Ansäuern mit Essigsäure keine Trübung: Oxalsäure —, ebensowenig oxalsaure Ammoniumlösung: Kalksalze —, sowie Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium: Metalle —.

Das Dextrin werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

d. Zuckerarten.

Als Zuckerarten bezeichnet man eine Anzahl meist krystallisirbarer, in Wasser und in Alkohol löslicher, mehr oder minder süss schmeckender Kohlehydrate. Ihrer Zusammensetzung nach zerfallen sie in zwei Gruppen, die Gruppe des Traubenzuckers: $C^6H^{12}O^6$, und in die des Rohrzuckers: $C^{12}H^{22}O^{11}$. Ueber die allgemeinen chemischen Eigenschaften dieser beiden Gruppen und ihre Beziehungen zu einander s. S. 605.

Nach ihrem Verhalten gegen Hefe zerfallen die Zuckerarten ebenfalls in zwei Gruppen: gährungsfähige und nicht gährungsfähige Zuckerarten.

Als gährungsfähige Zuckerarten bezeichnet man solche, die unter der Einwirkung von Hefe entweder direct oder indirect in alkoholische Gährung (s. S. 170) übergehen, d. h. sich in Aethylalkohol und Kohlensäureanhydrid spalten. Zuckerarten, welche durch Hefe unmittelbar diese Spaltung erleiden, nennt man direct gährungsfähige; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^6H^{12}O^6$. Zuckerarten, die durch Hefe nur mittelbar in alkoholische Gährung versetzt werden, d. h. die um diesen Zerfall durch die Hefe zu erleiden zuvor unter Mitwirkung dieses Fermentes erst noch 1 Mol. Wasser aufnehmen müssen, bezeichnet man als indirect gährungsfähige; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Die Gruppe der nicht gährungfähigen Zuckerarten umfasst eine Anzahl von Zuckern, die durch Hefe weder direct noch indirect in alkoholische Gährung versetzt werden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^6H^{12}O^6$.

Gährungsfähige Zucker, α. direct.	β. indirect.	Nicht gährungsfähige Zucker.
$C^6H^{12}O^6$.	$C^{12}H^{22}O^{11}$.	$C^6H^{12}O^6$.
Traubenzucker,	Rohrzucker,	Sorbin,
Fruchtzucker.	Milchzucker,	Inosit,
	Melitose,	Lactose,
	Melizitose,	Arabinose,
	Mycose,	Eucalin,
	Synanthrose.	Dambose,
		Borneodambose.

Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$.

Syn.: Dextrose, Glucose, Stärkezucker, Krümelzucker, Harnzucker.

Geschichtliches. Lowitz erkannte zuerst (1792), dass der in dem Traubensafte und in dem Honig enthaltene Zucker verschieden ist

von dem Rohrzucker. Die Darstellung des Traubenzuckers aus Stärkemehl lehrte Kirchhoff im Jahre 1811.

Vorkommen. Der Traubenzucker findet sich im Pflanzenreiche, meist begleitet von Fruchtzucker, in vielen süss schmeckenden Früchten und Pflanzenproducten vor. Besonders reichlich kommt er vor im Safte der Trauben, der Feigen, der Pflaumen, der Kirschen, der Johannisbeeren, sowie im Honig, in der Manna etc. In geringer Menge findet er sich auch im thierischen Organismus, z. B. in der Leber, im Blute, im Chylus, im pathologischen Harne, namentlich bei der Zuckerharnruhr, *Diabetes mellitus*; im letzteren Falle in Quantitäten bis zu 10 Proc.

Bildung. Der Traubenzucker bildet sich häufig bei der Einwirkung von verdünnten Säuren oder von Fermenten auf Kohlehydrate der Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$ und $C^{6}H^{10}O^{5}$. Er tritt ferner auf als das Spaltungsproduct zahlreicher, besonders im Pflanzenreiche vorkommender Verbindungen, der sogenannten Glycoside (s. dort).

Darstellung. Um reinen Traubenzucker darzustellen, bedient man sich gewöhnlich des Honigs oder des reinen Rohrzuckers.

a. Aus Honig. Körnig-krystallinischer Honig wird mit etwa $1/_{10}$ seines Gewichts kalten Alkohols angerieben, die Masse nach dem Abtropfen gepresst, der Rückstand von Neuem mit wenig Alkohol angerieben, alsdann abfiltrirt und mit Alkohol, zur vollständigen Entfernung des in Alkohol löslichen Fruchtzuckers, wiederholt ausgewaschen. Der schliesslich verbleibende Rückstand ist endlich durch Umkrystallisation aus Methylalkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Thierkohle, weiter zu reinigen (s. unten). Der auf diese Weise resultirende Traubenzucker ist wasserfrei.

b. Aus Rohrzucker. Um chemisch reinen Traubenzucker in grösserer Menge aus Rohrzucker darzustellen, bereitet man sich nach F. Soxhlet zunächst eine kleine Menge davon, welche dazu bestimmt ist, bei der Darstellung der Hauptmasse die Krystallisation rasch einzuleiten. Zu diesem Zwecke versetzt man 500 ccm 90 procentigen Alkohol mit 20 ccm rauchender Salzsäure, erwärmt das Gemisch auf 45° und trägt in 4 bis 5 Portionen 160 g gepulverten reinen Rohrzuckers ein. In etwa 2 Stunden ist bei fleissigem Rühren der eingetragene Rohrzucker gelöst und in Invertzucker verwandelt. Zeigen sich nach 6- bis 8 tägigem Stehen die ersten Krystalle, so schüttelt man die Lösung öfter um und erzielt so nach weiteren 1 bis 2 Tagen eine beträchtliche Menge feinpulverigen Traubenzuckers, welcher nach dem Absaugen, Abpressen und Trocknen zur Erzeugung von Krystallen bei den weiteren Darstellungen dient. Ist man bereits im Besitze von einer kleinen Menge krystallisirten wasserfreien Traubenzuckers — durch Trocknen entwässerter Traubenzucker ist nicht hierzu geeignet —, so fällt die beschriebene Operation weg und man kann sofort zur Darstellung der Hauptmenge schreiten. Zu letzterem Zwecke erwärmt man im Wasserbade 1,2 l Alkohol von 90 Proc. und 48 ccm rauchender Salzsäure auf 45° C. und trägt unter fleissigem Umrühren 400 g gepulverten Rohrzuckers ein. Nach zweistündigem Erhitzen auf 45 bis 50° ist der Zucker gelöst und invertirt. Nach dem Erkalten trägt man etwas von dem früher bereiteten wasserfreien Traubenzucker in die Flüssigkeit ein, rührt dieselbe öfters um, saugt die nach zweitägigem Stehen ausgeschiedenen feinen Krystalle ab, wäscht sie mit kleinen Mengen starken Alkohols nach und trocknet sie schliesslich bei

gelinder Wärme. Der auf diese Weise erhaltene wasserfreie Traubenzucker kann durch Umkrystallisation aus siedendem Methylalkohol (von 0,810 specif. Gew. bei 20° C.) noch weiter gereinigt werden.

Um aus wasserfreiem Traubenzucker krystallwasserhaltigen zu erzeugen, schmilzt man ihn mit 12 Proc. Wasser auf dem Wasserbade, überlässt die Masse der Krystallisation und trocknet die erhaltenen Krystalle schliesslich über Schwefelsäure.

Der Traubenzucker des Handels wird fabrikmässig, gewöhnlich durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke, dargestellt. Zu diesem Zwecke erhitzt man in Bottichen durch einströmenden Wasserdampf ein Gemisch aus 100 Thln. Wasser und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure zum Sieden, und lässt in die siedende Flüssigkeit allmälig 40 Thle. Kartoffelstärke, die mit 40 bis 60 Thln. Wasser von 50° angerührt ist, derartig zufliessen, dass das Sieden nicht unterbrochen wird. Die Flüssigkeit wird hierauf noch so lange im Sieden erhalten, bis sie durch Jodlösung nicht mehr gefärbt und durch Alkohol nicht mehr gefällt wird. Alsdann neutralisirt man die freie Säure durch zerriebene Kreide, lässt absetzen, entfärbt die geklärte Flüssigkeit durch Knochenkohle und dampft sie hierauf in Pfannen oder im Vacuum so weit ein, bis sie heiss das specif. Gewicht 1,23 oder erkaltet 1,298 besitzt. Der so erhaltene Syrup wird schliesslich durch Absetzenlassen geklärt und als Stärkesyrup, entweder direct oder nach nochmaliger Entfärbung mittelst Knochenkohle (Capillairsyrup), in den Handel gebracht.

Zur Darstellung von festem Traubenzucker dampft man den geklärten und entfärbten Stärkesyrup bis zum specif. Gewichte von 1,309 (heiss) oder 1,38 (kalt) im Vacuum ein und lässt alsdann die körnige Flüssigkeit in Fässern oder Formen allmälig erstarren. Die hierbei resultirende gelbliche, krystallinische Masse wird als solche direct in den Handel gebracht (Block-, Kistenzucker).

Ein wesentlich reineres Product wird erhalten, wenn man den geklärten und entfärbten Syrup nur bis zum specif. Gewichte 1,263 verdampft, den so erzielten Syrup nach abermaliger Klärung krystallisiren lässt und von den ausgeschiedenen Krystallkrusten die Mutterlauge durch Abtropfenlassen trennt. Die vollkommen abgetropften Krystalle werden schliesslich in Trockenstuben auf Gypsplatten bei 20 bis 25° C. getrocknet.

Der Stärkezucker kommt gewöhnlich als dichte weisse Masse, zuweilen auch grobkörnig in Hutform in den Handel. Dieser käufliche Traubenzucker enthält nur 60 bis 70 Proc. der reinen Verbindung $C^6H^{12}O^6$, indem ausser 15 bis 20 Proc. Wasser noch 10 bis 20 Proc. fremde Bestandtheile, namentlich unvergährbare, stark rechtsdrehende, dextrinartige Umwandlungsproducte des Stärkemehls — Amylin — in demselben vorhanden sind.

Eigenschaften. Der krystallwasserhaltige Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, bildet weisse, wenig harte, körnig-krystallinische oder warzenförmige Massen. Wasserfrei krystallisirt der Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$, in kleinen, durchsichtigen, zu dichten Warzen vereinigten Prismen. Als Pulver auf die Zunge gebracht, zeigt er einen mehligen und weniger süssen Geschmack als der Rohrzucker. 1 Thl. des letzteren süsst ebenso stark wie $2^1/_2$ Thle. Traubenzucker.

100 Thle. Wasser von 15° C. lösen 100 Thle. $C^6H^{12}O^6 + H^2O$. 100 Thle. Alkohol von 85 Proc. lösen bei 17° C. 2 Thle. $C^6H^{12}O^6$, bei Siedehitze 21,7 Thle. Aus dieser Lösung scheidet sich der Traubenzucker wieder krystallwasserhaltig ab, wogegen er aus einer heiss gesät-

tigten Lösung in absolutem Alkohol wasserfrei zur Abscheidung gelangt. Die wässerige Lösung des Traubenzuckers zeigt die Erscheinung der Birotation, d. h. eine frisch bereitete Lösung desselben lenkt nahezu doppelt so stark den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, als nach längerem Stehen oder nach dem Aufkochen. Das specifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers ist bei einer frisch und kalt bereiteten Lösung für die wasserfreie, ohne Schmelzung entwässerte Verbindung $C^6H^{12}O^6$ und für den gelben Strahl D des Natriumlichtes: $[\alpha]_D = + 104^0$, für das Hydrat $C^6H^{12}O^6 + H^2O$ $[\alpha]_D = + 90$ bis 96^0. Beim Stehen, schneller beim Kochen nimmt das Drehungsvermögen der Traubenzuckerlösung ab, bis es für das Anhydrid $[\alpha]_D$ bei $17,5^0$ C. in etwa 18procentiger Lösung nur noch $+ 52,85^0$, für das Hydrat $[\alpha]_D + 48,27^0$ beträgt. Letzteres Drehungsvermögen besitzt auch die frisch bereitete Lösung des durch Schmelzen entwässerten, amorphen Traubenzuckers, sowie auch die desjenigen Traubenzuckers, welcher erst in wässeriger Lösung gebildet ist, mithin auch die des Harnzuckers.

Der krystallisirte Traubenzucker, $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, erweicht beim raschen Erhitzen schon gegen 60^0 C., um gegen 86^0 C. zu schmelzen. Bei 100^0 verliert er sein Krystallwasser vollständig und bildet dann eine amorphe, hygroskopische Masse, die sich an der Luft allmälig wieder in den krystallisirten Zustand verwandelt. Bei langsamer Erhitzung, namentlich in einem trocknen Luftstrome, giebt der Traubenzucker sein Krystallwasser ab, ohne zuvor zu schmelzen. Der wasserfrei krystallisirte Traubenzucker, $C^6H^{12}O^6$, schmilzt erst bei 144^0 C.; durch längeres Erhitzen auf 160 bis 170^0 C. geht der Traubenzucker durch Wasserabgabe in eine amorphe, bitterlich schmeckende Masse, das Glycosan: $C^6H^{10}O^5$, über, die durch Kochen mit verdünnten Säuren wieder in Traubenzucker verwandelt wird. Bei noch höherer Temperatur geht er durch weitere Wasserabgabe in eine braune, bitterschmeckende Masse, den Caramel, über (s. Rohrzucker).

Entwässerter Traubenzucker löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung auf unter Bildung von Glycose-Schwefelsäure. Schon bei gelinder Erwärmung findet jedoch Verkohlung statt. Salpetersäure führt den Traubenzucker in Zuckersäure und Oxalsäure über. Chlor verwandelt ihn in wässeriger Lösung in Gluconsäure: $C^6H^{12}O^7$ (s. S. 387). Brom wirkt in ähnlicher Weise wie Chlor, jedoch erst bei erhöhter Temperatur. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert der Traubenzucker ätherartige Verbindungen, die Acetylglycosen, d. h. Traubenzucker, in dem ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Acetyl: C^2H^3O, ersetzt sind.

Wässerige ätzende und kohlensaure Alkalien lösen den Traubenzucker unter Bildung salzartiger Verbindungen leicht auf. Beim Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen bräunt sich die Lösung unter Bildung humusartiger Körper und der bisher wenig charakterisirten Glucinsäure und Melasinsäure.

Nascirender, durch Natriumamalgam entwickelter Wasserstoff führt den Traubenzucker in Mannit, als dessen Aldehyd er aufzufassen ist, über:

$$C^6H^{12}O^6 + 2H = C^6H^{14}O^6.$$

Durch diese Umwandlung wird für den Traubenzucker die Constitutionsformel $CH^2.OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH-COH$ sehr wahrscheinlich. Die Lösungen der edlen Metalle werden durch Traubenzucker, besonders in der Wärme, leicht unter Abscheidung des betreffenden Metalls reducirt. Auch aus alkalischer Quecksilbercyanid- und Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung wird durch Traubenzucker leicht Quecksilber abgeschieden (vergl. unten). Aus alkalischer Kupferlösung (vergl. unten) scheidet der Traubenzucker langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen rothes Kupferoxydul aus. In der wässerigen, von dem Kupferoxydul getrennten Flüssigkeit findet sich neben anderen Zersetzungsproducten Tartronsäure (s. S. 389). Auch eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd — Barfoed's Reagens (s. S. 634) — wird durch Traubenzucker in der Wärme reducirt (Unterschied vom Dextrin und von der Maltose); ebenso erleidet auch basisch salpetersaures Wismuth eine Reduction, wenn es mit Natriumcarbonatlösung und Traubenzucker erwärmt wird. Eisenhydroxyd, auch Eisenoxydsalze und Eisenchlorid werden durch Traubenzucker in Eisenoxydulverbindungen, Ferricyankalium in alkalischer Lösung in Ferrocyankalium übergeführt.

Mit Natrium, Calcium und Baryum verbindet sich der Traubenzucker zu Saccharaten, welche löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind, z. B. $C^6H^{11}NaO^6$, $(C^6H^{11}O^6)^2Ba$. Mit Chlornatrium vereinigt sich der Traubenzucker in mehreren Verhältnissen, wenn er damit in concentrirter Lösung zusammengebracht wird. Die Verbindung $2C^6H^{12}O^6 + NaCl + H^2O$ scheidet sich oft beim Eindampfen von diabetischem Harne ab.

Ueber die Spaltung des Traubenzuckers durch Hefe s. S. 170, über die Umwandlung durch thierische Fermente S. 172.

Erkennung. Zur Erkennung des Traubenzuckers dient besonders die stark reducirende Einwirkung, welche derselbe auf alkalische Kupferlösung, auf essigsaure Kupferlösung und auf basisch salpetersaures Wismuth in alkalischer Lösung ausübt (vergl. den Nachweis im Harn).

Anwendung. Der käufliche Traubenzucker findet sowohl in fester Form, als auch als Stärkesyrup vielfache Anwendung. Die Hauptmengen dienen zum Gallisiren und Petiotisiren des Weines, als Malzsurrogat bei der Herstellung des Bieres, sowie in gebrannter Form (Caramel, Zuckercouleur) zum Braunfärben von Bier, Wein, Branntwein etc. Kleinere Mengen davon finden an Stelle von Honig Verwendung zu Backwerken, Confitüren, Bonbons, Tafelsenf etc.

Nachweis des Traubenzuckers im Harn.

a. Qualitativ.

Zur Entdeckung von Traubenzucker im Harne dienen verschiedene Methoden, von denen die gebräuchlichsten im Nachstehenden erörtert werden mögen.

Ein diabetischer Harn kennzeichnet sich meist zunächst durch ein hohes specif. Gewicht, sowie durch eine mehr oder minder starke Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles nach rechts. Die Menge des innerhalb von 24 Stunden gelassenen Urins pflegt bei Diabetes eine sehr grosse (4 bis 6 Liter) zu sein; die Farbe desselben ist meist eine grünlich gelbe.

Vor der weiteren Prüfung auf Traubenzucker ist zunächst die Abwesenheit von Eiweiss und von Schwefelwasserstoff zu constatiren, bezüglich bei deren Vorhandensein sind dieselben zuvor abzuscheiden. Zu diesem Zwecke erhitze man 10 ccm filtrirten Harns in einem Reagensglase zum Kochen und füge einige Tropfen Salpetersäure zu. Bei Abwesenheit von Eiweiss bleibt die Flüssigkeit klar, wogegen anderenfalls ein flockiger Niederschlag entsteht. Ist letzteres der Fall, so behandle man die zur Prüfung auf Traubenzucker zu verwendende Harnmenge in gleicher Weise, filtrire das ausgeschiedene Eiweiss ab und neutralisire das Filtrat mit verdünnter Natronlauge.

Um die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff in dem zu prüfenden Harne zu constatiren, versetze man eine Probe desselben mit einigen Tropfen Bleiessig. Eine hierdurch eintretende braunschwarze oder schwarze Färbung documentirt das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff. In letzterem Falle versetze man den betreffenden Harn vor der Prüfung auf Traubenzucker mit etwas fein vertheiltem Bleiweiss, schüttle ihn damit einige Zeit und filtrire alsdann.

Stark gefärbter Harn ist vor der Prüfung auf Traubenzucker durch Schütteln mit etwas reiner Thierkohle zu entfärben.

Zum Nachweise des Traubenzuckers dienen folgende Methoden:

1) Die Methode von Trommer oder von Fehling, beruhend auf der durch Traubenzucker bewirkten Reduction einer alkalischen Kupferlösung. Die Bereitung der letzteren, der sogenannten Fehling'schen Kupferlösung, geschieht in folgender Art: 34,639 g*) reinen, zerriebenen, durch Pressen von anhaftender Feuchtigkeit befreiten Kupfervitriols löse man in etwa 200 bis 300 ccm destillirten Wassers auf und verdünne alsdann die Lösung auf genau 500 ccm. In einem anderen 500 ccm fassenden Gefässe löse man alsdann 60 g reinen, käuflichen, geschmolzenen Natriumhydroxyds in etwa der gleichen Gewichtsmenge Wasser, füge dieser Lauge eine Lösung von 173 g reinen, krystallisirten weinsauren Kalium-Natriums in etwa 300 ccm Wasser zu und verdünne diese Flüssigkeit ebenfalls genau auf 500 ccm. Die auf diese Weise bereiteten Lösungen sind gesondert in wohl verschlossenen Gefässen aufzubewahren und unmittelbar vor dem Gebrauche zu gleichen Volumen mit einander zu mischen.

Vor einer jeden Anwendung der Fehling'schen Lösung versäume man nicht, dieselbe auf ihre normale Beschaffenheit zu

*) Soll die Fehling'sche Lösung nur zur qualitativen Prüfung auf Traubenzucker dienen, so genügt es, wenn obige Menge nur annähernd genau abgewogen wird, wogegen zur quantitativen Benutzung eine genaue Abwägung erforderlich ist.

prüfen! Zu diesem Zwecke verdünne man 10 ccm davon mit der 2- bis 3fachen Menge Wasser und erhitze einige Minuten lang zum Kochen. Nur wenn hierbei durchaus keine Abscheidung von rothem Kupferoxydul eintritt, ist die Lösung zur Prüfung auf Traubenzucker anwendbar!

Um einen Harn auf Traubenzucker zu prüfen, erhitze man in einem Reagensglase 5 bis 10 ccm Fehling'scher Lösung zum Kochen, füge ein gleiches Volum des zuvor filtrirten, schwefelwasserstoff- und eiweissfreien Harnes zu und koche das Gemisch noch einmal auf. Bei Gegenwart von Traubenzucker tritt eine mehr oder minder starke Rothfärbung in Folge einer Abscheidung von rothem Kupferoxydul ein, während anderenfalls das Gemisch keine Veränderung erleidet.

Da unter Umständen auch das Vorhandensein grösserer Mengen von Harnsäure schwach reducirend auf Fehling'sche Kupferlösung einwirken kann, ebenso der nach dem Genusse von Chloralhydrat gelassene Harn, in Folge seines Gehaltes an Urochloralsäure (s. S. 218), durch ein schwaches Reductionsvermögen ausgezeichnet ist, so führe man zur Bestätigung der beobachteten Reduction noch die Böttcher'sche Probe aus.

2) Die Böttcher'sche Methode des Nachweises von Traubenzucker beruht auf der Reduction von basischem Wismuthnitrat in alkalischer Lösung. Chloralharn, Harnsäure und andere Harnbestandtheile sind unter diesen Bedingungen ohne Einwirkung. Zu diesem Zwecke versetzt man 10 ccm des zu prüfenden, eiweiss- und schwefelwasserstofffreien (s. oben) Harns mit dem gleichen Volum einer kalt gesättigten Lösung von reinem kohlensauren Natrium (etwa 1 Thl. krystallisirten Salzes auf 2 Thle. Wasser), fügt etwas basisch salpetersaures Wismuth hinzu (etwa eine kleine Messerspitze voll) und kocht einige Minuten lang. Die Anwesenheit von Traubenzucker zeigt sich alsdann, je nach der Menge desselben, durch eine Grau- bis Schwarzfärbung des Wismuthsalzes an. Bei sehr geringen Zuckermengen wende man möglichst wenig Wismuthnitrat an, damit die eintretende geringe Reduction nicht durch den vorhandenen Ueberschuss weissen Salzes verdeckt werde. Lässt man die in obiger Weise behandelte Probe ruhig stehen, so setzt sich meist das unveränderte Wismuthsalz zunächst zu Boden, und hierauf lagert sich dann das reducirte Salz in Gestalt eines grau- bis sammetschwarzen Ringes ab.

Sehr gut gelingt auch obige Reaction unter Anwendung einer alkalischen Lösung von Wismuthtartrat. Letztere wird erhalten, indem man 1 Thl. basisch salpetersaures Wismuth mit 1 Thl. Weinsäure und 5 Thln. Wasser annähernd zum Sieden erhitzt und dem heissen Gemische unter Umschwenken tropfenweise so viel Kalilauge zusetzt, dass eine klare Lösung resultirt. Letztere werde alsdann mit einem gleichen Volume Wasser verdünnt und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Um mit dieser Lösung einen Harn auf Zucker zu prüfen, versetze man 10 ccm eiweiss- und schwefelwasserstofffreien Harns mit etwa 20 Tropfen Wismuthlösung und erhitze die Mischung einige Minuten zum Sieden. Bei Anwesenheit von Traubenzucker tritt Braun- bis Schwarzfärbung der Mischung ein.

Die alkalische Wismuthtartratlösung werde vor dem Gebrauche auf ihre normale Beschaffenheit geprüft und zu diesem Zwecke nach der Verdünnung mit der 4- bis 5fachen Menge Wasser einige Minuten lang gekocht. Es trete hierbei weder Färbung noch Abscheidung von reducirtem Wismuth ein!

Zur weiteren Charakterisirung des Traubenzuckers im Harne sind besonders noch die Proben von Knapp und von Sachse im Gebrauche, welche

darauf beruhen, dass Cyanquecksilber, bezüglich Quecksilberjodid-Jodkalium in alkalischer Lösung durch Traubenzucker in der Siedehitze zu metallischem Quecksilber reducirt werden, der mit den betreffenden Lösungen versetzte Harn bei Gegenwart von Traubenzucker in der Wärme somit eine Graufärbung erleidet.

Die Knapp'sche Quecksilberlösung wird bereitet, indem man 10 g Cyanquecksilber in Wasser löst, 100 ccm Natronlauge vom specif. Gewichte 1,145 zusetzt und die Lösung mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt.

Die Sachse'sche Quecksilberlösung wird erhalten durch Lösen von 1,8 g Quecksilberjodid und 2,5 g Jodkalium in wenig Wasser, Versetzen der Flüssigkeit mit 8 g Kalihydrat (*fusum*) und Verdünnen der Mischung auf 100 ccm.

b. Quantitativ.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers im Harn geschieht entweder auf gewichts- oder maassanalytischem Wege mittelst Fehling'scher Kupferlösung, oder durch Circumpolarisation.

1. Bestimmung mittelst Fehling'scher Kupferlösung.

Man nahm früher an, dass die Reduction der Fehling'schen Kupferlösung durch Traubenzucker nach einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse stattfinde, da 1 Mol. Traubenzucker annähernd ausreicht, um die in 5 Mol. schwefelsauren Kupfers enthaltene Menge von Kupferoxyd zu Kupferoxydul in alkalischer Lösung zu reduciren. Da nach dieser Annahme 1 Mol. $C^6H^{12}O^6$ 5 Mol. $CuSO^4 + 5H^2O$ reducirt, so würden 34,639 g $CuSO^4 + 5H^2O$, welche nach obigen Angaben in 1 Liter Fehling'scher Lösung enthalten sind, durch 5 g $C^6H^{12}O^6$ reducirt werden:

$$\underset{(1246)}{5[CuSO^4 + 5H^2O]} : \underset{(180)}{C^6H^{12}O^6} = 34,639 : x; \quad x = 5,0,$$

oder 1 ccm obiger Fehling'scher Lösung würde 0,005 g Traubenzucker entsprechen. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die bei der Einwirkung von Traubenzucker auf alkalische Kupferlösung gefundenen Reductionswerthe mit einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse nichts zu thun haben, sondern dass das Reductionsverhältniss nur für ganz bestimmte Bedingungen und für ganz bestimmte Concentration der Kupfer- und der Zuckerlösung ein constantes ist. Aendern sich diese Bedingungen, so ändert sich auch das zwischen dem Traubenzucker und der alkalischen Kupferlösung obwaltende Reductionsverhältniss. Zur Erzielung genauer Resultate ist es daher bei der Bestimmung des Traubenzuckers mittelst Fehling'scher Kupferlösung erforderlich, unter ganz bestimmten Bedingungen und Concentrationsverhältnissen, sowie unter Zugrundelegung bestimmter, empirisch ermittelter Reductionswerthe, zu arbeiten.

a. Gewichtsanalytisch. Behufs gewichtsanalytischer Bestimmung des Traubenzuckers im Harne bringe man in ein mit 100-ccm-Marke versehenes Becherglas 25 ccm Fehling'scher Lösung (je 12,5 ccm der Lösungen ihrer Einzelbestandtheile, s. S. 640), füge hierzu 10 ccm des zu prüfenden, eiweiss- und schwefelwasserstofffreien, filtrirten Harns und hierauf soviel Wasser, dass das Becherglas bis zur 100-ccm-Marke angefüllt wird. Ist der Harn stark gefärbt,

so entfärbe man ihn zuvor durch etwas reine Thierkohle. Das Becherglas werde sodann bedeckt mit einem Uhrglase in ein Wasserbad so tief eingesenkt, als es von obigem Gemische angefüllt ist, und 10 Minuten lang in dem kochenden Wasser des Wasserbades erhitzt. Das ausgeschiedene Kupferoxydul werde hierauf sofort auf einem kleinen Filter gesammelt, mit etwa 300 ccm kochenden Wassers ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel, nach dem Verbrennen des Filters, im Wasserstoffstrome geglüht (vergl. I. anorgan. Thl., S. 201) und schliesslich das nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome zurückbleibende metallische Kupfer gewogen.

Der zu prüfende Harn darf zu obiger Bestimmung nicht mehr als 1,2 Proc. Traubenzucker enthalten. Enthält derselbe mehr davon, stellt sich daher bei obiger Bestimmung heraus, dass die in 25 ccm Fehling'scher Lösung enthaltene Kupfermenge nicht ausreicht, so ist der Harn zuvor soweit mit Wasser zu verdünnen, dass sein Gehalt an Traubenzucker 1 bis 1,2 Proc. beträgt. Enthält der zu prüfende Harn wesentlich weniger als 1 Proc. Traubenzucker, so ist zur Bestimmung an Stelle von 10 ccm ein entsprechend grösseres Harnquantum anzuwenden.

Aus der Menge des ermittelten metallischen Kupfers ergiebt sich die entsprechende Quantität Traubenzucker nach nachstehender, von M. Märker, unter Berücksichtigung der durch die Filtration durch Papier und durch die Reduction im Wasserstoffstrome bedingten Fehler aufgestellten Tabelle.

0,196	g	gefundenen	Kupfers	entsprechen	0,1111	g	$C^6H^{12}O^6$
0,1947	„	„	„	„	0,110	„	„
0,1885	„	„	„	„	0,105	„	„
0,182	„	„	„	„	0,100	„	„
0,1751	„	„	„	„	0,095	„	„
0,1679	„	„	„	„	0,090	„	„
0,1604	„	„	„	„	0,085	„	„
0,1525	„	„	„	„	0,080	„	„
0,1444	„	„	„	„	0,075	„	„
0,1358	„	„	„	„	0,070	„	„
0,127	„	„	„	„	0,065	„	„
0,1178	„	„	„	„	0,060	„	„
0,1082	„	„	„	„	0,055	„	„
0,0983	„	„	„	„	0,050	„	„

Sollte die gefundene Kupfermenge zwischen zwei der vorstehenden Zahlen liegen, so ist das entsprechende Traubenzuckerquantum leicht durch Rechnung aus der zunächst liegenden Zahl obiger Tabelle zu finden. Hätten 10 ccm Harn z. B. 0,1895 g Kupfer geliefert, so betrüge der Zuckergehalt 1,056 Proc.:

$$0{,}1885 : 0{,}105 = 0{,}1895 : x; \quad x = 0{,}1056.$$

b. **Maassanalytisch.** Bei der maassanalytischen Bestimmung des Traubenzuckers mittelst Fehling'scher Kupferlösung ist es zur Erzielung genauer Resultate erforderlich, dass das Quantum zuckerhaltiger Flüssigkeit, welches zur vollständigen Reduction der angewendeten Kupferlösung nöthig ist, mit einem Male der letzteren zugefügt werde. Geschieht der Zusatz der zuckerhaltigen Flüssigkeit zu der Kupferlösung nur allmälig, wie dies bei den gewöhnlichen Titrationen der Fall zu sein pflegt, so ist das erzielte Resultat ein unrichtiges, da die ersten Cubikcentimeter stärker reduciren, als die zuletzt zugefügten. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, verfahre man in folgender Weise: In je sechs dünnwandige, weite Reagensgläser bringe man genau 5 ccm

Fehling'scher Kupferlösung *), verdünne dieselbe etwa mit der vierfachen Menge Wasser und füge alsdann zu dem Inhalte des ersten Glases (I) aus einer Bürette 1 ccm des zu prüfenden, eiweiss- und schwefelwasserstofffreien, filtrirten Harns, zu dem Inhalte des zweiten Glases (II) 2 ccm, des dritten (III) 3 ccm, des vierten (IV) 4 ccm, des fünften (V) 5 ccm und des sechsten (VI) 6 ccm desselben Harnes. Hierauf senke man diese sechs Reagensgläser nach dem Umschütteln in kochendes Wasser ein, lasse sie darin 10 bis 15 Minuten stehen und sehe dann zu, bei welchem derselben eine vollständige Reduction der Kupferlösung stattgefunden hat. Letztere wird sich einestheils erkennen lassen durch das vollständige Verschwundensein der blauen Färbung, anderentheils dadurch, dass man sofort etwas von dem erhitzten Gemische filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure ansäuert und es alsdann mit Ferrocyankaliumlösung auf Kupfer prüft. Die Anwesenheit desselben würde sich in letzterem Falle durch eine rothbraune Färbung darthun. Stellt sich bei dieser Prüfung nun z. B. heraus, dass Nr. IV noch unveränderte Kupferlösung enthält, in Nr. V dagegen eine vollständige Reduction eingetreten ist, so ist hierdurch erwiesen, dass das Quantum Harn, welches 5 ccm Fehling'sche Lösung zu reduciren im Stande ist, zwischen 4 und 5 ccm liegen muss. Zur weiteren genauen Bestimmung der erforderlichen Harnmenge führe man alsdann in der gleichen Weise eine neue Bestimmung derartig aus, dass man zu 5 ccm Fehling'scher Kupferlösung, nach der Verdünnung mit dem vierfachen Volume Wasser, 4,2 ccm, zu einer zweiten Probe 4,4 ccm, zu einer dritten 4,6 ccm, zu einer vierten 4,8 ccm Harn zufügt und die betreffenden Gemische abermals 10 bis 15 Minuten lang in kochendes Wasser stellt. Filtrirt man hierauf rasch die heissen Mischungen, so wird nach dem Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure sich durch Ferrocyankaliumlösung leicht ermitteln lassen, in welcher Probe vollständige Reduction eingetreten war, und in welcher noch nicht. Fand sich z. B. in dem Filtrate der 4,4 ccm Harn enthaltenden Probe noch Kupfer, in dem der 4,6 ccm Harn enthaltenden dagegen nicht, so muss somit das zur Reduction erforderliche Harnquantum 4,5 ccm betragen.

Unter obigen Bedingungen und unter Anwendung von $\frac{1}{2}$- bis 1-procentigen Traubenzuckerlösungen entspricht 1 ccm Fehling'scher Kupferlösung rund 0,005 g Traubenzucker (genau 0,00494 g). In obigem Beispiele waren angewandt 5 ccm Fehling'scher Lösung; dieselben wurden reducirt durch 4,5 ccm Harn, letztere müssen also enthalten $5 \times 0{,}005$ g Traubenzucker oder 0,55 Proc. $C^6H^{12}O^6$:

$$4{,}5 : 0{,}025 = 100 : x; \quad x = 0{,}55.$$

Stellt sich bei obiger Prüfung heraus, dass der betreffende Harn wesentlich mehr als 1 Proc. Traubenzucker enthält, also schon weniger als 2,5 ccm davon ausreichend sind, um 5 ccm Fehling'scher Lösung vollständig zu reduciren, so ist derselbe zur Prüfung mit einem abgemessenen Quantum Wasser soweit zu verdünnen, dass der Traubenzuckergehalt annähernd 1 Proc. beträgt. Enthält der Harn weniger als 0,5 Proc. Traubenzucker, so ist derselbe behufs genauer Ermittelung der vorhandenen Zuckermenge soweit einzudampfen, dass letztere 0,5 bis 1,0 Proc. beträgt. Die durch die Verdünnung, bezüglich durch die Verdampfung bedingten Volumveränderungen des zu prüfenden Harns sind natürlich bei der procentischen Berechnung der ermittelten Traubenzucker-

*) Die Fehling'sche Lösung werde zuvor frisch bereitet oder durch Mischen gleicher Volume ihrer Componenten (s. S. 640) frisch hergestellt und alsdann zunächst auf ihre normale Beschaffenheit, wie S. 641 erörtert, geprüft.

menge mit in Rechnung zu ziehen. Stark gefärbte Harne sind vor der Prüfung durch etwas reine Thierkohle zunächst zu entfärben.

Wendet man die Fehling'sche Lösung unverdünnt zur Bestimmung des Traubenzuckers an, so ist das Reductionsvermögen derselben ein schwächeres, als im verdünnten Zustande. Unter obigen Versuchsbedingungen entspricht alsdann 1 ccm Fehling'scher Lösung nur 0,00475 g Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$.

2. Bestimmung durch Polarisation.

Um den Traubenzuckergehalt des Harns durch Circumpolarisation zu bestimmen, bedient man sich meist des Polarisationsapparates von Ventzke-Soleil oder des Polaristrobometers von Wild. Ueber das Princip und die Einrichtung dieser Apparate sind die ausführlichen Lehrbücher der Physik zu befragen.

In den meisten Fällen kann der diabetische Harn, sobald er nur vollkommen klar filtrirt ist, direct im Polarisationsapparate untersucht werden. Enthält derselbe Eiweiss, so ist letzteres vor der Polarisation zunächst zu entfernen (s. S. 640), da es, dem Zucker entgegengesetzt, die Polarisationsebene nach links ablenkt. Stark gefärbte Harne sind vor der Polarisation durch etwas reine Thierkohle zu entfärben.

Ist der Ventzke-Soleil'sche Polarisationsapparat direct als Diabetometer eingestellt, wie die zur Harnuntersuchung bestimmten Instrumente es gewöhnlich zu sein pflegen, so liest man bei Anwendung einer 200 mm langen Beobachtungsröhre die Procente Traubenzucker, welche in 100 ccm Harn enthalten sind, direct an der Scala mit Hülfe des Nonius ab, indem jeder Scalentheil 1 Proc., jeder Theilstrich des Nonius, vom Nullpunkte des letzteren an bis inclusive des ersten mit einem Scalentheilstrich zusammenfallenden Striche gerechnet, $^1/_{10}$ Proc. $C^6H^{12}O^6$ entspricht. Bei Anwendung einer nur 100 mm langen Beobachtungsröhre entspricht jeder Scalentheil 2 Proc., jeder Strich des Nonius $^2/_{10}$ Proc. $C^6H^{12}O^6$.

Bei Anwendung des Wild'schen Polaristrobometers ergiebt sich die in 1000 ccm des geprüften Harns enthaltene Gewichtsmenge Harnzucker nach Grammen (c) mittelst der Formel

$$c = 1773 \times \frac{\alpha}{L},$$

in welcher 1773 die Drehungsconstante des Traubenzuckers nach Hoppe-Seyler, L die Länge des Beobachtungsrohres und α den gefundenen Drehungswinkel darstellt.

Um Traubenzucker in Pflanzensäften nachzuweisen und zu bestimmen, erhitze man dieselben zum Kochen, colire nach dem Erkalten und füge einem abgemessenen Volumen zur Abscheidung der Eiweissstoffe etc. tropfenweise soviel Bleiessig zu, als hierdurch noch eine Fällung bewirkt wird. Nach dem Absetzen filtrire man, versetze das Filtrat zur Entfernung des Bleiüberschusses mit Sodalösung, filtrire abermals und dampfe alsdann die Flüssigkeit bis zum ursprünglichen Volume wieder ein. In der auf diese Weise gereinigten Flüssigkeit kann alsdann der Nachweis des Traubenzuckers qualitativ und eventuell auch quantitativ mittelst Fehling'scher Kupferlösung, wie im Vorstehenden erörtert, zur Ausführung gelangen.

Der im normalen Biere enthaltene unvergohrene Zucker besteht im Wesentlichen aus Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$, deren Reductionsvermögen ein

wesentlich geringeres ist, als das des Traubenzuckers. Um den Zuckergehalt im Biere zu bestimmen, dampfe man 100 ccm davon auf die Hälfte ein, verdünne nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Volum und bestimme in der klar filtrirten Flüssigkeit den vorhandenen Zucker mittelst Fehling'scher Kupferlösung, wie es im Vorstehenden für Traubenzucker erörtert ist. Jeder Cubikcentimeter Fehling'scher Lösung entspricht nach Soxhlet, wenn er ohne vorherige Verdünnung mit Wasser zur Anwendung gelangt, 0,00779 g Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$. Wird die Fehling'sche Lösung dagegen vor der Einwirkung erst noch, entsprechend obiger Bestimmung des Traubenzuckers, mit dem vierfachen Volume Wasser verdünnt, so entspricht jeder Cubikcentimeter derselben nur 0,00741 g Maltose.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes im Biere ist nach obiger Methode nur eine annähernde, da einestheils der darin enthaltene Zucker nicht ausschliesslich aus Maltose besteht und anderentheils das Bier noch andere Substanzen enthält, welche ebenfalls reducirend auf die Fehling'sche Lösung einwirken. Etwas genauer werden die betreffenden Resultate, wenn man das zu prüfende Bier zunächst durch gelindes Erwärmen von Kohlensäure befreit, alsdann so viel Bleiessig zufügt, bis keine Fällung mehr eintritt, den Bleiüberschuss hierauf nach der Filtration durch Sodalösung entfernt und schliesslich die abermals filtrirte Flüssigkeit zur Bestimmung mittelst Fehling'scher Lösung verwendet.

Die Bestimmung des Traubenzuckers im Weine (vergl. S. 161) ist in analoger Weise auszuführen wie die im Harn. Um in den gewöhnlichen Weinen den Gehalt an Traubenzucker auf die zu einer genauen Bestimmung erforderliche Menge von 0,5 bis 1 Proc. zu erhöhen, dampfe man den eventuell zuvor durch Thierkohle entfärbten Wein auf das halbe Volum ein und verwende ihn alsdann nach nochmaliger Filtration zur Bestimmung.

Fruchtzucker: $C^6H^{12}O^6$.

Laevulose, Levulose.

Der Fruchtzucker findet sich neben Traubenzucker in dem Safte der meisten süssen Früchte, sowie im Honig. Neben Traubenzucker wird er gebildet bei der Einwirkung von verdünnten Säuren und Fermenten auf Rohrzucker — Invertzucker —, sowie rein beim Kochen von Inulin mit Wasser oder mit verdünnten Säuren.

Zur Darstellung von Fruchtzucker mischt man 10 Thle. Invertzucker mit 6 Thln. Calciumhydroxyd und 100 Thln. Wasser, presst nach einiger Zeit die flüssig bleibende Calciumverbindung des Traubenzuckers ab, zersetzt den zurückbleibenden Laevulosekalk mittelst Oxalsäure und verdampft das Filtrat im Wasserbade.

Der Fruchtzucker bildet einen farblosen, dicken, süss schmeckenden Syrup, welcher unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol ist. Bei 100° geht er allmälig in eine gummiartige, hygroskopische Masse von Laevulosan: $C^6H^{10}O^5$, über. Die wässerige Lösung des Fruchtzuckers lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab; bei 15° beträgt das Rotationsvermögen —106°, mit steigender Temperatur nimmt dasselbe jedoch stark ab. Gegen alkalische Kupferlösung, sowie gegen Hefe verhält er sich ähnlich wie der Traubenzucker. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Zuckersäure, Traubensäure und Oxalsäure. Nascirender Wasserstoff bildet daraus Mannit.

Invertzucker.

Der aus gleichen Gewichtsmengen Trauben- und Fruchtzucker bestehende Invertzucker bildet sich durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Rohrzucker:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^{2}O = 2C^{6}H^{12}O^{6}.$$

Ein ähnlicher Process scheint auch beim Reifen der Früchte vor sich zu gehen und hierdurch der in den unreifen Früchten ursprünglich enthaltene Rohrzucker allmälig in Invertzucker umgewandelt zu werden.

Der Invertzucker bildet eine syrupartige Masse, aus der sich allmälig Traubenzucker krystallinisch ausscheidet. Da das Drehungsvermögen des Fruchtzuckers ein stärkeres ist als das des Traubenzuckers, so dreht der Invertzucker nach links. Das Reductionsvermögen des Invertzuckers ist nach Soxhlet derartig, dass 1 ccm Fehling'scher Lösung (unverdünnt) durch 0,00494 g, mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt durch 0,00515 g Invertzucker reducirt wird.

Honig.

Mel, mel crudum.

Der normale Honig besteht im Wesentlichen aus einer concentrirten wässerigen Lösung von Invertzucker, dem kleine Mengen von Rohrzucker, von Wachs, Farbstoffen, Proteinsubstanzen (1,2 bis 1,3 Proc.), sowie auch Spuren von Riechstoffen, von Säuren und Salzen (0,12 Proc.) beigemengt sind. Die Menge des Zuckers beträgt im normalen Honig circa 80 Proc., die Wassermenge 16 bis 18 Proc.

Der normale Honig wird von den Honigbienen (*Apis mellifica*) durch Invertirung von Rohrzucker, welchen sie den Nectarien vieler Blüthen entnehmen, erzeugt. Werden die Bienen nur mit Traubenzucker gefüttert, so enthält der hieraus producirte Honig auch lediglich nur diese Zuckerart.

Zur Gewinnung des Honigs werden die den Bienenstöcken entnommenen Waben geöffnet, und es wird der darin befindliche Honig durch freiwilliges Ausfliessenlassen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei sehr mässiger Wärme daraus entfernt. Der auf diese Weise gewonnene Honig — Jungfernhonig — bildet ein dickflüssiges, vollkommen klares, durchsichtiges, schwach gelblich gefärbtes Liquidum von angenehmem Geruche und mildem, stark süssem Geschmacke. Eine im Vergleich zum Jungfernhonig etwas geringere Qualität Honig resultirt beim Ausschleudern der geöffneten Waben mittelst Centrifugalmaschinen; eine noch geringere, mehr oder minder dunkel gefärbte beim Auspressen der letzten Antheile unter Anwendung von Wärme.

Der im frisch gewonnenen Zustande syrupartige Honig erstarrt je nach den Bedingungen, unter denen er aufbewahrt wird, nach kürzerer oder längerer Zeit zu einer mehr oder minder festen Masse. Der in

dem flüssigen Honig enthaltene Traubenzucker scheidet sich hierbei als eine krystallinische Masse: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, ab, welche den flüssig bleibenden Fruchtzucker mehr oder minder vollständig einschliesst. Das specif. Gewicht des Honigs schwankt zwischen 1,415 und 1,440, im Mittel beträgt es 1,425. In Wasser und in verdünntem Alkohol löst er sich zu einer nicht vollständig klaren, Lackmuspapier schwach röthenden Flüssigkeit, welche den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Honigs giebt sich zunächst durch das Aeussere, den Geruch und den Geschmack zu erkennen. Im frischen Zustande sei derselbe klar, durchsichtig und von schwach gelblicher, erstarrt von gelblich-weisser Farbe. Der Honig zeige ferner einen angenehmen, eigenartigen Geruch und Geschmack; sauer riechender und schmeckender, sowie in Gährung übergegangener Honig ist zu verwerfen. In 3 Thln. Wasser löse sich der Honig zu einer durch Proteïnsubstanzen nur wenig getrübten, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit.

Das specif. Gewicht schwanke nur zwischen 1,415 bis 1,440. Die Bestimmung desselben kann bei frischem, syrupförmigem Honig direct durch Einsenken einer Spindel geschehen; bei festgewordenem führe man sie derartig aus, dass man den zu prüfenden Honig in der gleichen Gewichtsmenge Wasser löst, das specif. Gewicht dieser Lösung bestimmt und die Decimalen letzteren Gewichtes mit 2 multiplicirt.

Der käufliche Honig wird nicht selten mit künstlich hergestelltem Traubenzucker verfälscht, ja besteht sogar bisweilen nur aus diesem. Ein derartiger Honig besitzt den eigenartigen Geschmack und Geruch des naturellen Productes entweder gar nicht, oder doch nur in geringem Grade. Da der käufliche Traubenzucker meist etwas Gyps und etwas Dextrin zu enthalten pflegt, so kann durch den Nachweis dieser Körper leicht die Gegenwart von Stärkezucker dargethan werden. Zu diesem Zwecke löse man den zu prüfenden Honig in der dreifachen Menge Wasser, filtrire die Lösung und versetze den einen Theil derselben mit Salzsäure enthaltender Chlorbaryumlösung, den anderen zur Abscheidung des Dextrins mit dem zehnfachen Volum Alkohol von 90 bis 91 Proc., wodurch letzteres sich allmälig in weissen Flocken ausscheidet. Zum Vergleiche führe man diese Reactionen mit einem notorisch ächten Honig aus. Sehr starke Beimischungen von Traubenzucker würden auch das Linksdrehungsvermögen des Honigs abschwächen oder ganz aufheben.

Eine Beimengung von Rohrzuckermelasse würde sich einestheils durch die dunklere Farbe, anderentheils durch die darin enthaltenen beträchtlichen Mengen von Chlornatrium und von Calciumsalzen, sowie die dadurch bedingte Vermehrung des Aschengehaltes zu erkennen geben. — Der Aschengehalt des reinen Honigs beträgt 0,1 bis 0,2 Proc.

Rohrzucker: $C^{12}H^{22}O^{11}$.

(C: 42,10; H: 6,44; O: 51,46.)

Saccharum, Saccharose.

Geschichtliches. Obschon der Rohrzucker bereits im Alterthume bekannt war, so scheint er doch erst am Anfange der christlichen Zeitrechnung, zunächst nur als Arzneimittel, nach dem Süden

und erst im Mittelalter nach dem Norden von Europa gelangt zu sein. Allgemeiner wurde erst sein Gebrauch nach der Entdeckung von Amerika und der Errichtung von Zuckerrohrplantagen in Westindien. Die ersten Versuche der Darstellung von Rohrzucker aus Runkelrüben führte Marggraf im Jahre 1747 aus. Die Untersuchungen dieses Chemikers geriethen jedoch in Vergessenheit, so dass sie erst ein halbes Jahrhundert später von Achard, welcher 1796 auf seinem Gute in Kunern in Schlesien die erste Rübenzuckerfabrik anlegte, praktisch in grösserer Ausdehnung zur Ausführung gelangten.

Vorkommen. Der Rohrzucker kommt im Pflanzenreiche in grosser Verbreitung vor. In besonders reichlicher Menge und in besonderer Reinheit findet er sich in dem Safte des Zuckerrohrs (*Saccharum officinarum*), in der Zuckerhirse (*Sorghum europaeum*), im Mais, in den Runkelrüben (*Beta vulgaris*), in der Mohrrübe (*Daucus carota*), in dem Stamme einiger Palmen-, Birken- und Ahornarten (besonders in *Acer saccharinum*) etc. Auch die meisten Früchte, der Honig, manche Mannaarten, sowie der Nectar vieler Blüthen enthalten neben Invertzucker kleinere oder grössere Mengen von Rohrzucker.

Künstliche Bildungsweisen des Rohrzuckers sind bisher nicht bekannt. Zur Darstellung desselben dient fast ausschliesslich der Saft des Zuckerrohrs und der Runkelrüben.

a. Gewinnung aus Zuckerrohr. Der Saft des Zuckerrohrs, welcher etwa $^{9}/_{10}$ der ganzen Pflanze ausmacht, enthält 18 bis 20 Proc. Rohrzucker. Zur Darstellung desselben wird der aus dem zerkleinerten Zuckerrohr durch Auspressen gewonnene Saft zunächst durch Aufkochen mit etwas Kalkmilch von Pflanzensäuren, Eiweisskörpern und anderen Begleitern des Zuckers befreit, hierauf die von dem abgeschiedenen grünen Schaume getrennte Zuckerlösung bis zum Krystallisationspunkte eingekocht und die so erzielte Masse schliesslich unter zeitweiligem Umrühren der Krystallisation überlassen. Sobald die Masse eine körnige Beschaffenheit angenommen hat, lässt man die braune Mutterlauge — Melasse — von den Krystallen abtropfen, indem man die am Boden der Krystallisirgefässe befindlichen Löcher öffnet. Nach Verlauf von einigen Wochen ist die Melasse soweit abgetropft, dass der zurückbleibende Rohrzucker als ein gelbes, körniges Pulver unter dem Namen Rohzucker, Farinzucker, Muscovade, Cassonade in den Handel gebracht werden kann.

Die bei der Rohzuckerfabrikation, je nach den klimatischen Verhältnissen, in sehr verschiedener Menge als Nebenproduct erhaltene Melasse bildet eine dunkelrothbraune, zähe, fadenziehende Flüssigkeit von stark süssem Geschmacke. Sie besteht aus einer concentrirten Lösung von Rohrzucker und Invertzucker, der kleine Mengen von Caramel und von anorganischen Salzen beigemengt sind.

Ein grosser Theil dieser Melasse wird an Ort und Stelle zur Rumbereitung (s. S. 157) verwendet, ein anderer Theil findet als flüssiger Zucker direct als Nahrungsmittel Verwendung und gelangt als Colonialsyrup in den Handel.

Zur weiteren Reinigung wird der Rohzucker (meist in Europa) in wenig Wasser wieder gelöst, die Lösung durch Eiweiss oder Blut geklärt, alsdann durch Filtriren über Knochenkohle entfärbt und hierauf im Vacuum so weit

eingedampft, dass der Zucker in den auf 80° erhitzten Pfannen, in welche man die eingedickte Masse ausfliessen lässt, zu krystallisiren anfängt. Sobald die Krystallbildung an der Oberfläche und an den Wänden beginnt, rührt man die Masse öfter um, um hierdurch die Bildung von nur kleinen Krystallen zu veranlassen, und füllt schliesslich den auf 50° C. abgekühlten Krystallbrei zur vollständigen Erkaltung und Auskrystallisation in die Zuckerbrotformen. Nach dem Erkalten des Zuckers öffnet man die Spitze der Formen, damit der zwischen den kleinen Zuckerkrystallen befindliche Syrup abfliesse. Den nicht freiwillig abfliessenden Theil des Syrups entfernt man alsdann durch Ausschleudern mittelst Centrifugalmaschinen, bezüglich durch das Decken, d. h. durch langsame Verdrängung des noch zwischen den Zuckerkrystallen befindlichen Syrups mittelst reiner Zuckerlösung. Die gedeckten Zuckerbrote werden schliesslich getrocknet.

b. Gewinnung aus Rüben. Die Darstellung von Zucker aus dem Safte der Rüben ist eine wesentlich umständlichere als die aus dem Safte des Zuckerrohrs, da ersterer geringere Mengen von Zucker und grössere Quantitäten von Eiweissstoffen, von Pectin, von Salzen etc. enthält. Die in dem Rübensafte enthaltene Zuckermenge schwankt zwischen 9,5 und 17,5 Proc.; sie beträgt im Mittel 14 Proc.

Zur Darstellung des Rübenzuckers wird der durch Auspressen der zerkleinerten Zuckerrüben, oder durch Auslaugen derselben (durch Maceration oder Diffusion) gewonnene Saft unter Zusatz von etwas Kalkmilch (auf 100 Thle. Saft $^1/_2$ bis 1 Thl. Aetzkalk) erhitzt, um hierdurch die vorhandenen Pflanzensäuren zu neutralisiren und Schleim- und Eiweissstoffe zur Abscheidung zu bringen — Scheidung —. Die in Form des sogenannten Scheideschlammes ausgeschiedenen Stoffe werden von dem Zuckersafte mittelst Filterpressen getrennt und letzterer alsdann durch Einleiten von Kohlensäure von Kalk, welcher sich in Gestalt von Zuckerkalk in Lösung befindet, und von gebildetem Aetzkali und Aetznatron befreit — Saturation —. Der von dem ausgeschiedenen sogenannten Saturationsschlamme abermals durch Passiren von Filterpressen getrennte Saft — Dünnsaft — wird hierauf durch Knochenkohle entfärbt und alsdann durch Eindampfen in Vacuumapparaten concentrirt.

Die Scheidung und Saturation wurde früher allgemein, und zum Theil auch gegenwärtig noch, getrennt, und zwar nach einander, ausgeführt. In der neueren Zeit sind indessen Verfahren eingeführt worden, bei welchen Scheidung und Saturation ganz oder grösstentheils in einer Operation vereinigt sind.

Dem schliesslichen Einkochen des concentrirten Zuckersaftes — des Dicksaftes oder Klärsels — bis zum Krystallisationspunkte geht eine nochmalige Filtration desselben durch Knochenkohle voraus. Das Einkochen bis zum Krystallisationspunkte wird in den Vacuumapparaten entweder nur so weit fortgesetzt, dass die Krystallisation erst bei dem Erkalten in den sogenannten Kühlern erfolgt — Blankkochen —, oder dass sie bereits in der Vacuumpfanne eintritt — Kochen auf Korn —. Der entweder blank oder auf Korn verkochte Dicksaft gelangt aus den Vacuumpfannen zur theilweisen Abkühlung in ein kupfernes Gefäss, den Kühler, aus welchem er schliesslich, nachdem die Masse eine geeignete Temperatur angenommen hat und durch Rühren Krystalle in gewünschter Feinheit und in hinlänglicher Menge gebildet sind, in die Zuckerbrotformen zur vollständigen Auskrystallisation eingefüllt wird.

Die weitere Reinigung des in den Formen erstarrten Zuckers wird in einer ähnlichen Weise bewirkt, wie es im Vorstehenden für Colonialrohrzucker erörtert ist.

Um den Zucker noch zu gewinnen, welcher in dem von dem ersten Krystallisationsproducte abfliessenden Syrupe noch enthalten ist, wird letzterer von Neuem im Vacuum eingedampft und alsdann der langsamen Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen, meist etwas grösser ausgebildeten Krystalle werden centrifugirt und der hierbei abfliessende Syrup zur Erzielung eines dritten Krystallisationsproductes abermals verkocht. Den schliesslich resultirenden braunen Syrup, welcher in Folge seines beträchtlichen Gehaltes an Invertzucker und Salzen nur schwierig noch Krystalle von Rohrzucker ausscheidet, pflegt man in grossen Cisternen anzusammeln, um durch monatelanges Stehen hieraus noch Krystalle zu erzielen. Der von letzteren Krystallen getrennte schmutzig-braune, unangenehm riechende und schmeckende Syrup, die Rübenmelasse, dient entweder zur Fabrikation von Spiritus (s. S. 139), oder man sucht den darin noch enthaltenen Rohrzucker durch das Osmose- oder durch das Elutionsverfahren zu gewinnen.

Durch das osmotische Verfahren ist man bemüht, den grössten Theil der Salze, welche die Krystallisirbarkeit des in der Melasse enthaltenen Zuckers beeinträchtigen, durch Dialyse zu entfernen. Obschon der Zucker zu den Krystalloiden gehört, so diffundirt er doch durch das als Dialysatormembran benutzte Pergamentpapier ungleich langsamer als die ihm beigemengten Salze, und kann er daher ohne beträchtlichen Verlust von der Hauptmenge derselben durch Dialyse befreit werden.

Das Elutionsverfahren besteht darin, dass die Melasse durch Zusatz von gepulvertem Aetzkalk zunächst in Melassekalk übergeführt, dieser im gekörnten Zustande mit verdünntem Alkohol ausgezogen und der hierbei in nahezu reinem Zustande zurückbleibende Zuckerkalk, welcher den grössten Theil des in der Melasse befindlichen Rohrzuckers enthält, schliesslich weiter auf Rohrzucker durch Zerlegen mit Kohlensäure verarbeitet wird.

Je nach dem Grade der Reinheit unterscheidet man verschiedene Handelssorten des Zuckers, wie z. B. Raffinade, Krystallzucker, Kandiszucker, Meliszucker, Kochzucker, Farinzucker etc. Der Raffinadezucker, das erste Krystallisationsproduct der gereinigten Zuckerlösung, welcher meist in der bekannten Zuckerhutform in den Handel kommt, besteht aus einem festen Conglomerate sehr kleiner, farbloser Krystalle. Um die Weisse desselben zu erhöhen, versetzen ihn die Fabrikanten mit sehr kleinen Mengen von Ultramarin, Indigcarmin oder anderen blauen Farbstoffen. Der sogenannte Krystallzucker, welcher meist aus dem durch langsames Erkalten erzielten zweiten Krystallisationsproducte besteht, bildet kleine, ziemlich gut ausgebildete, lockere Prismen; der gewöhnlich nur aus Colonial-Rohrzucker durch langsame Krystallisation dargestellte Kandiszucker grosse, harte, durchsichtige, zu Stalaktiten vereinigte Krystalle. Die übrigen, oben erwähnten Handelssorten des Zuckers sind in Folge eines kleineren oder grösseren Melassegehaltes mehr oder minder gelb gefärbt. Zu ihrer Herstellung dienen die zweiten und dritten Krystallisationen des Rohrzuckers, die sogenannten Nachproducte.

Eigenschaften. Der Rohrzucker bildet bei langsamer Verdunstung grosse, wasserhelle, monokline Prismen vom specif. Gewichte 1,595. In Wasser löst er sich unter Temperaturerniedrigung leicht auf zu einer

farblosen, rein süss schmeckenden Flüssigkeit: 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° C. 198,6 Thle., bei 49° C. 249 Thle. Rohrzucker. In Alkohol, namentlich in absolutem, ist der Rohrzucker nur wenig, in Aether gar nicht löslich: 106 Thle. Alkohol von 90 Proc. lösen bei 15° 1 Thl.; 100 Thle. siedender absoluter Alkohol etwas mehr als 1 Thl. Rohrzucker.

Die wässerige Rohrzuckerlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, und zwar beträgt bei + 20° das specifische Drehungsvermögen für den gelben Strahl D des Natriumlichtes: $[\alpha]_D = + 64,156°$. Bei 100° C. erleidet der Rohrzucker keine Veränderung; bei 160° C. schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einer blassgelben, glasartigen, hygroskopischen, amorphen Masse — Gerstenzucker —, welche bei längerer Aufbewahrung jedoch wieder krystallinisch wird. Erhält man dagegen den geschmolzenen Zucker längere Zeit auf 160° C., so zersetzt er sich, ohne dabei an Gewicht zu verlieren, in Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$, und in Laevulosan: $C^6H^{10}O^5$ (s. S. 646):

$$C^{12}H^{22}O^{11} = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{10}O^5.$$

Bei 200 bis 220° C. verwandelt sich der Rohrzucker unter Abgabe von Wasser und Entwickelung eigenthümlich riechender Dämpfe in eine braune, hygroskopische, nicht mehr süss schmeckende Masse — Caramel —, welche nicht im Stande ist durch Wasseraufnahme wieder in Zucker überzugehen. Der Caramel ist ein Gemenge verschiedener Körper, deren Hauptmenge in ihrer Zusammensetzung der Formel $C^{12}H^{18}O^9$ entspricht.

Der Caramel selbst, sowie seine Lösung in verdünntem Alkohol — *Tinctura sacchari tosti* — finden unter dem Namen Zuckercouleur eine Verwendung zum Färben von Bier, Wein und von anderen Getränken.

Bei sehr starkem Erhitzen bläht sich der Rohrzucker unter vollständiger Zersetzung stark auf und verwandelt sich unter Entwickelung von Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid, Wasser, Sumpfgas, Aceton, Aldehyd, Essigsäure etc. schliesslich in eine lockere, glänzende, schwer verbrennliche Kohle — Zuckerkohle —.

Concentrirte Schwefelsäure färbt den Rohrzucker schon in der Kälte braun und verwandelt ihn allmälig unter Bildung von Ameisensäure und Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid in eine schwarze, kohlige Masse — Unterschied von Milch- und Traubenzucker —. Verdünnte Schwefelsäure führt ihn langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen in Invertzucker, d. h. ein Gemenge gleicher Molecüle Trauben- und Fruchtzucker (s. S. 647) über:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6.$$

Die nämliche Umwandlung — Inversion — bewirken unter den gleichen Bedingungen auch die übrigen Mineralsäuren, ebenso die stärkeren organischen Säuren. Auch durch anhaltendes Kochen seiner wässerigen Lösung, sowie durch die Einwirkung der Hefe wird der

Rohrzucker invertirt und hierdurch in den gährungsfähigen Zustand übergeführt (vergl. S. 635).

Wird der Rohrzucker anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so wird neben braunen flockigen Massen, den sogenannten Humin- oder Ulminsubstanzen, Ameisensäure und Laevulinsäure: $C^5H^8O^3$ oder $CH^3—CO—CH^2—CH^2—CO.OH$, gebildet.

Die Laevulinsäure: $C^5H^8O^3$, welche unter den gleichen Bedingungen auch aus Traubenzucker, Fruchtzucker und aus Milchzucker erzeugt wird, krystallisirt in grossen, zerfliesslichen, bei 32 bis 33° C. schmelzenden, bei 203 bis 205° C. siedenden, tafelförmigen Krystallen. Nascirender Wasserstoff führt sie in Normal-Valeriansäure: $C^5H^{10}O^2$ (s. S. 307), über.

Die Laevulinsäure gehört zu einer Säuregruppe, welche man als Ketonsäuren bezeichnet. Mit letzterem Namen belegt man eine Gruppe von Verbindungen, welche ausser der Carboxylgruppe: CO.OH, noch die die Ketone kennzeichnende Gruppe CO (vergl. S. 227) enthalten. Diese Verbindungen tragen daher den Charakter von Säuren und gleichzeitig auch mehr oder minder den der Ketone.

Von bekannteren Säuren zählt ausser der Laevulinsäure zu den Ketonsäuren z. B. die Brenztraubensäure: $CH^3—CO—CO.OH$ (s. S. 399), und die im freien Zustande nicht bekannte Acetylessigsäure: $CH^3—CO.CH^2—CO.OH$ (s. S. 466).

Mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure destillirt, liefert der Rohrzucker neben Furfurol: $C^5H^4O^2$, viel Ameisensäure, unter Zurücklassung einer braunen, kohligen Substanz.

Das Furfurol: $C^5H^4O^2$, der Aldehyd der Brenzschleimsäure (s. S. 425), bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 162° C. siedende Flüssigkeit. Dasselbe wird in reichlicher Menge gebildet bei der Destillation von 1 Thl. Weizenkleie mit 1 Thl. Schwefelsäure, die mit 3 Thln. Wasser verdünnt ist.

Wird der Rohrzucker mit 3 Thln. Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,25 bis 1,30 bei einer Temperatur von 50° C. behandelt, so verwandelt sich derselbe vollständig in Zuckersäure: $C^6H^{10}O^8$ (s. S. 424):

$$C^{12}H^{22}O^{11} + 6\,O = 2\,C^6H^{10}O^8 + H^2O.$$

Bei Anwendung von höherer Temperatur wird die zunächst gebildete Zuckersäure in Weinsäure: $C^4H^6O^6$, und schliesslich in Oxalsäure: $C^2H^2O^4$, übergeführt. Trägt man gepulverten Rohrzucker in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ein, so entsteht Nitrosaccharose: $C^{12}H^{18}(NO^2)^4O^{11}$, als eine amorphe, explosive Substanz.

Chlor und Brom führen den Rohrzucker in wässeriger Lösung in Gluconsäure: $C^6H^{12}O^7$ (s. S. 387), über. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird Saccharoseoctacetat: $C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}$, als amorphe, unlösliche Masse gebildet.

Kalilauge bräunt in der Kälte den Rohrzucker nicht — Unterschied von Traubenzucker —, beim Kochen damit findet unter Braunfärbung Zersetzung statt. Schmilzt man den Rohrzucker mit wasserhaltigem Kalihydrat, so entstehen besonders Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, während schmelzendes trocknes Kalihydrat Oxalsäure und

Kohlensäure erzeugt. Mit viel gebranntem Kalk destillirt, zerfällt er in Wasser, Kohlensäure, Aceton und einen als Metaceton: C^3H^6O, bezeichneten Körper. Letzterer bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 84° C. siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure liefert.

In seiner Eigenschaft als mehratomiger Alkohol besitzt der Rohrzucker die Fähigkeit, beim Zusammentreffen mit Metalloxyden einen Theil seiner Wasserstoffatome gegen Metall auszutauschen. Die hierdurch entstehenden Verbindungen — Saccharate — zeigen alkalische Reaction; durch Kohlensäure werden dieselben zerlegt. Aus einer Mischung von Kalkmilch mit viel Zuckerlösung scheidet Alkohol Monocalcium-Saccharose, Einfach-Zuckerkalk: $C^{12}H^{20}CaO^{11} + H^2O$, als weissen Niederschlag ab, während beim Kochen der mit Aetzkalk gesättigten Zuckerlösung Tricalcium-Saccharose, Dreifach-Zuckerkalk: $C^{12}H^{16}Ca^3O^{11} + 3H^2O$, als amorphes Pulver niederfällt. Ein Bleisaccharat: $C^{12}H^{18}Pb^2O^{11} + 2H^2O$, wird als ein anfänglich amorpher, allmälig krystallinisch werdender Niederschlag erhalten beim Abkühlen einer mit Bleioxyd gekochten oder einer mit Bleiessig und Ammoniak versetzten Rohrzuckerlösung. Eine ähnliche Zusammensetzung wie obige Saccharate besitzt vielleicht auch das in Wasser lösliche Eisensaccharat (s. I. anorg. Thl., S. 609).

Bei Gegenwart von Aetzalkalien löst der Rohrzucker reichliche Mengen von Kupferhydroxyd zu einer tief blauen Flüssigkeit auf, welche nicht in der Kälte, wohl aber bei längerem Kochen alles Kupfer als rothes Kupferoxydul abscheidet. Fehling'sche Kupferlösung (vergl. Traubenzucker) bewirkt in wässeriger Rohrzuckerlösung daher in der Kälte und sogar bei einmaligem Aufkochen keine Reduction. Letztere tritt in Folge einer Bildung von Invertzucker erst bei längerem Kochen ein. Aehnlich wie gegen Fehling'sche Lösung verhält sich der Rohrzucker auch gegen Wismuthtartrat, Kaliumquecksilberjodid und gegen Silbernitrat (vergl. Traubenzucker).

Mit Chlornatrium verbindet sich der Rohrzucker zu einer zerfliesslichen, in kleinen Krystallen sich abscheidenden Verbindung: $C^{12}H^{22}O^{11} + NaCl$.

Anwendung. Der Rohrzucker findet eine überaus ausgedehnte Anwendung als Nahrungs- und Genussmittel, sowie zur Herstellung von Syrupen, zum Conserviren von Früchten etc.

Bestimmung des Rohrzuckers.

Um den Gehalt eines Zuckers oder einer Zuckerlösung an Rohrzucker quantitativ zu ermitteln, bedient man sich gewöhnlich der optischen Bestimmungsmethoden, d. h. der Ermittelung des Rotationsvermögens mittelst des als Saccharimeter eingerichteten Polarisationsapparates.

Wie bereits S. 652 erwähnt, dreht der Rohrzucker die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, und zwar ist bei einer stets gleich bleibenden Länge der betreffenden Flüssigkeitsschicht der Drehungswinkel genau proportional dem Zuckergehalte. Die gegenwärtig am meisten benutzten Saccharimeter, z. B. das Soleil'sche und das Ventzke-Soleil'sche oder Ventzke-Scheibler'-sche*), sind derartig eingerichtet, dass nicht die Drehung der Polarisationsebene gemessen wird, welche die Zuckerlösung hervorbringt, sondern dass die Dicke einer senkrecht zur Axe geschliffenen Quarzplatte ermittelt wird, deren Circumpolarisation derjenigen gleich ist, welche die zu prüfende Zuckerlösung verursacht. Genaue Versuche haben ergeben, dass eine Zuckerlösung, welche in 100 ccm 16,350 g reinen krystallisirten Rohrzuckers enthält, in 200 mm langer Flüssigkeitsschicht eine ebenso starke Drehung der Polarisationsebene hervorruft, wie eine 1 mm dicke Quarzplatte. Diesen Verhältnissen entsprechend ist die Scala des Soleil'schen Apparates so eingerichtet, dass 100 Theilstriche derselben die durch eine Quarzplatte von 1 mm Dicke, bezüglich durch eine 200 mm lange Schicht einer Zuckerlösung, welche in 100 ccm 16,350 g reinen Rohrzuckers enthält, bewirkte Drehung ausdrücken. Will man daher den Rohrzuckergehalt eines Zuckers bestimmen, so löst man 16,350 g davon in Wasser auf, verdünnt die Lösung genau auf 100 ccm und bestimmt alsdann von dieser, zuvor klar filtrirten Flüssigkeit, mittelst eines 200 mm langen Rohres im Soleil'schen Saccharimeter, das Drehungsvermögen. Die auf der Scala mit Zuhülfenahme des Nonius abgelesene Drehung entspricht alsdann ohne Weiteres dem Procentgehalte der geprüften Zuckerprobe an reinem Rohrzucker.

Bei dem Saccharimeter von Ventzke-Soleil oder von Ventzke-Scheibler ist die Theilung der Scala derartig eingerichtet, dass 26,048 g reinen Rohrzuckers auf 100 ccm Lösung erforderlich sind, um bei 200 mm langer Flüssigkeitsschicht eine Drehung hervorzurufen, welche 100 Theilstrichen der Scala entspricht. Um daher bei letzterem Apparate die Gewichtsprocente Rohrzucker direct auf der Scala ablesen zu können, ist es nöthig, von dem zu prüfenden Zucker genau 26,048 g abzuwägen und dessen wässerige Lösung alsdann auf genau 100 ccm zu verdünnen.

Bei dem Polaristrobometer von Wild ist die Scala derartig getheilt, dass bei einem Gehalte von 20 g reinen Rohrzuckers in 100 ccm Lösung, unter Anwendung eines Beobachtungsrohres von 200 mm Länge, jeder Theilstrich $\frac{1}{2}$ Proc. Rohrzucker entspricht.

Ist die Auflösung des zu polarisirenden Rohrzuckers mehr oder weniger gefärbt oder durch fremde Beimengungen getrübt, so versetzt man dieselbe vor der Verdünnung auf 100 ccm mit einigen Tropfen Bleiessig, verdünnt alsdann die Mischung bis auf 100 ccm und filtrirt dieselbe nach dem Absetzen durch ein trocknes Filter.

Um in dem Rübensafte den Gehalt an Rohrzucker zu bestimmen, zerreibe man eine Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Rüben auf einem Reibeisen zu einem feinen Brei, presse letzteren durch ein wollenes Tuch stark aus, colire den erhaltenen Saft, versetze 100 ccm davon mit 10 ccm Bleiessig, filtrire nach dem Absetzen durch ein trocknes Filter und bestimme alsdann die Drehung mittelst der 200-mm-Röhre des Saccharometers. Der Rohrzuckergehalt von 100 ccm Rübensaft ergiebt sich alsdann, wenn man die beobachtete Drehung um $\frac{1}{10}$ vergrössert und letzteren Werth bei Anwendung des Soleil'schen Saccharimeters mit 0,1635, bei Anwendung des Ventzke-Soleil'schen oder

*) Ueber das Princip und die Einrichtung dieser Apparate sind die ausführlichen Lehrbücher der Physik zu befragen.

des Ventzke-Scheibler'schen Saccharimeters mit 0,26048 multiplicirt. Es sei z. B. nach Ventzke-Soleil eine Drehung von 60° beobachtet, so würde sich unter obigen Bedingungen der Rohrzuckergehalt von 100 ccm Rübensaft ergeben zu (60 + 6) × 0,26048 = 17,19 Proc. Zur Umrechnung auf Gewichtsprocente bedarf es noch einer Division des gefundenen Procentgehaltes durch das specif. Gewicht des untersuchten Rübensaftes.

Bei Anwendung des Wild'schen Polaristrobometers ergiebt sich, unter Einhaltung obiger Mengenverhältnisse, der Procentgehalt an Rohrzucker direct dem Gewichte nach, wenn man die mit dem 220 mm langen Beobachtungsrohre ermittelte Drehung durch das Zehnfache des specif. Gewichtes des untersuchten Saftes dividirt. Beträgt das specif. Gewicht z. B. 1,06, die beobachtete Drehung 130,5°, so ergiebt sich der Zuckergehalt als $\frac{130,5}{10 \times 1,06} = 12,31$ Proc.

Der mittelst der Saccharometer ermittelte Gehalt an Rohrzucker hat natürlich nur dann Anspruch auf Genauigkeit, wenn die zu untersuchende Substanz nur Rohrzucker und neben letzterem keine anderen Zuckerarten, wie Traubenzucker oder Invertzucker, enthält.

Um den Rohrzucker mittelst Fehling'scher Kupferlösung quantitativ zu bestimmen, muss derselbe zunächst in Invertzucker übergeführt werden. Zu diesem Zwecke löse man etwa 1 g Zucker (genau gewogen) in 50 ccm Wasser, füge 10 Tropfen reiner Salzsäure zu, erwärme ½ Stunde lang im Wasserbade, neutralisire die Flüssigkeit mit Sodalösung und verdünne sie schliesslich nach dem Erkalten bis auf 100 ccm. In der so erzielten Lösung werde alsdann der Zuckergehalt unter Berücksichtigung des Reductionsäquivalentes des Invertzuckers (s. S. 647) bestimmt, wie es unter Traubenzucker erörtert ist. 360 Thle. des auf diese Weise ermittelten Invertzuckers entsprechen 342 Thln. Rohrzucker.

Prüfung des Rohrzuckers. Zum arzneilichen Gebrauche werde der Rohrzucker nur in Gestalt von Raffinade oder von bestem Krystallzucker verwendet. Zur Herstellung der Fruchtsäfte diene möglichst ultramarinfreier Zucker, da ein etwas beträchtlicherer Ultramaringehalt eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff zur Folge hat. Der Geschmack sei ein rein süsser. Der Zucker sei frei von jedem Geruche. Geringere, namentlich gepulverte Sorten zeigen häufig einen unangenehmen Melassegeruch. Letzterer macht sich besonders beim Oeffnen der Aufbewahrungsgefässe bemerkbar.

In einer gleichen Gewichtsmenge Wasser löse sich der Rohrzucker zu einer klaren oder doch nur sehr wenig trüben, selbst auch nach Verlauf mehrerer Stunden nichts absetzenden, geruchlosen, neutralen Flüssigkeit von rein süssem Geschmacke auf, welche auf Zusatz von Alkohol keine Trübung erleidet.

Traubenzucker. Die 1 : 10 bereitete, mit dem gleichen Volum Fehling'scher Kupferlösung gemischte wässerige Lösung des Rohrzuckers erleide durch einmaliges Aufkochen keine Veränderung; eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul weist auf einen Gehalt an Traubenzucker hin. Fügt man ferner zu einer mit wenig Ammoniak versetzten, zum Kochen erhitzten Rohrzuckerlösung (1 : 10) einige Tropfen salpetersaurer Silberlösung (1 : 100), so zeige sich keine Veränderung. Bei Anwesenheit von Traubenzucker entsteht eine Braunfärbung, in Folge einer Abscheidung von metallischem Silber.

Der Wassergehalt des Raffinade-Rohrzuckers übersteige 0,1 Proc., der Aschengehalt 0,1 Proc. nicht wesentlich. Die Bestimmung des Gehaltes an reinem Rohrzucker ist durch Polarisation zu bewirken (vergl. S. 655).

Prüfung des Colonialsyrups. Der zu Speisezwecken, seltener zu arzneilichen Zwecken verwendete Colonial- oder indische Syrup (Zuckerrohr-

melasse) bilde eine rothbraune, schwach sauer reagirende, rein süss und durchaus nicht sauer oder unangenehm kratzend schmeckende, fast geruchlose, dicke Flüssigkeit von 1,40 bis 1,42 specif. Gewicht. In der 3- bis 4fachen Menge Wasser löse er sich zu einer rothbraunen Flüssigkeit klar auf, welche durch essigsaure Bleilösung, sowie durch Zusatz eines 3- bis 4fachen Volums Alkohol nicht getrübt wird. Beim Erwärmen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge entwickele der Syrup keinen oder doch nur einen sehr schwachen ammoniakalischen Geruch.

Gegenwärtig findet häufig die Raffineriemelasse, d. h. der letzte, unkrystallisirbare Syrup, welcher bei der Raffination des Rübenrohzuckers resultirt, wegen ihrer, im Vergleiche mit Rübenmelasse, weit besseren Qualität, entweder direct oder nach einfacher Filtration, bezüglich Neutralisation, an Stelle von Colonialsyrup zum Genusse Verwendung. Sie unterscheidet sich von dem Colonialsyrup einestheils durch die Farbe: schmutzig-braun bis schwarzbraun, anderentheils durch den rübenartigen Geruch und den weniger reinen, etwas kratzenden Geschmack. Essigsaures Blei, ebenso Alkohol (3- bis 4faches Volum) verursachen in der Auflösung der Raffineriemelasse (1 : 3) und noch mehr in der der Rübenmelasse eine mehr oder minder starke Fällung; Kali- oder Natronlauge bewirken beim gelinden Erwärmen in Folge ihres Gehaltes an Ammoniaksalzen und an Aminbasen eine mehr oder minder starke Ammoniakentwickelung.

Der Aschengehalt der Raffineriemelasse (4 bis 8 Proc.) und noch mehr der Rübenmelasse (etwa 10 Proc.) ist ein weit beträchtlicherer als der des Colonialsyrups (etwa 1,5 bis 3 Proc.).

Stärkesyrup, welcher häufig der Raffineriemelasse beigemengt wird, erleidet in wässeriger Lösung (1 : 3) durch Zusatz eines 3- bis 4fachen Volums Alkohol, in Folge ausgeschiedenen Dextrins, eine starke Trübung.

Milchzucker: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$.

(C: 40,0; H: 6,11; O: 48,89; H^2O: 5,0.)

Saccharum lactis.

Geschichtliches. Der Milchzucker wurde im Jahre 1619 von Fabricio Bartoletti als ein Bestandtheil der Milch erkannt, um später (1698) durch Ludowico Testi in den Arzneischatz eingeführt zu werden.

Vorkommen. Der Milchzucker ist bisher nur mit Sicherheit in der Milch der Säugethiere aufgefunden worden. Ob derselbe auch im Pflanzenreiche vorkommt, ist noch zweifelhaft.

Darstellung. Der Milchzucker ist bis jetzt noch nicht auf künstlichem Wege dargestellt worden. Zu seiner Gewinnung dienen ausschliesslich die Molken, welche nach Abscheidung des Caseïns und des Fetts aus der Milch resultiren. Dieselben werden zunächst, besonders in den Sennhütten Ober-Bayerns, Tyrols und der schweizerischen Cantone Bern und Luzern, bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und hierauf zur Krystallisation an einen kühlen Ort bei Seite gestellt. Der allmälig ausgeschiedene rohe Milchzucker gelangt alsdann, nachdem er von Mutterlauge möglichst befreit ist, in besonderen Fabriken zur weiteren Verarbeitung. Zu diesem Zwecke wird der rohe Milch-

zucker in der doppelten Menge kochenden Wassers gelöst, die Lösung durch Abschäumen und Coliren, sowie durch einen geringen Alaunzusatz geklärt und alsdann in kupfernen Gefässen der Krystallisation überlassen. Der an den Wandungen in dicken Krusten, oder an eingesenkten Holzstäbchen in Krystall-stalaktiten abgeschiedene, meist noch sehr schwach gelblich gefärbte Milchzucker wird nach dem Abtropfen und Trocknen direct in den Handel gebracht. Dieser für die praktischen Zwecke genügend reine Milchzucker kann leicht durch Umkrystallisation aus der dreifachen Menge kochenden Wassers, unter Zufügung von etwas Thierkohle, in vollkommen reinen Zustand übergeführt werden.

Eigenschaften. Der Milchzucker bildet harte, zwischen den Zähnen knirschende, wohl ausgebildete Krystalle des rhombischen Systems von 1,543 specif. Gewichte. Die Krystalle des Milchzuckers enthalten 1 Mol. Wasser, welches erst bei 130° C. entweicht. Verdampft man die wässerige Milchzuckerlösung im Wasserbade zur Trockne, so resultirt derselbe im wasserfreien Zustande.

Der krystallisirte Milchzucker löst sich bei 15° C. in 6 bis 7 Thln., bei 100° in etwa 2 Thln. Wasser. In Aether und in absolutem Alkohol ist er unlöslich, in verdünntem Alkohol schwer löslich. Die wässerige Lösung zeigt nur schwach süssen Geschmack und nicht die Syrupsconsistenz gleich concentrirter Lösungen von Rohrzucker. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch dieselbe nach rechts abgelenkt, und zwar beträgt $\alpha_{(D)}$ bei 20° C. 52,53. Eine frisch bereitete Lösung des krystallisirten Milchzuckers zeigt eine wesentlich stärkere Rotation als dies nach längerem Stehen oder nach dem Erwärmen derselben der Fall ist — Birotation —. Umgekehrt verhält sich der wasserfreie Milchzucker, dessen Lösung anfangs ein geringeres, mit der Zeit wachsendes und allmälig auch bei + 52,53° constant werdendes Drehungsvermögen besitzt.

Bei 150 bis 160° C. geht der Milchzucker unter Gelb- bis Braunfärbung in Lactocaramel: $C^{12}H^{20}O^{10}$, über, welcher durch Wasser nicht wieder in Milchzucker verwandelt wird. Ueber 200° C. tritt Schmelzung und tiefer greifende Zersetzung ein.

Kalte concentrirte Schwefelsäure verändert anfänglich den Milchzucker nicht — Unterschied vom Rohrzucker —, nach und nach, schneller beim Erwärmen tritt unter Schwärzung Zersetzung ein. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht er in Lactose: $C^6H^{12}O^6$, und in Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$, über. Die gleiche Umwandlung bewirken auch andere verdünnte Mineralsäuren, ebenso auch Fermente. Salpeter-Schwefelsäure führt den Milchzucker in Salpetersäure-Milchzucker (Nitrolactose) über. Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert er Schleimsäure und Zuckersäure, sowie als weitere Oxydationsproducte Weinsäure, Traubensäure und Oxalsäure. Brom und Wasser oxydiren ihn zu Lactonsäure: $C^6H^{10}O^6$, welche eine zerfliessliche, bei 100° schmelzende Krystallmasse bildet.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert der Milchzucker einen Octacetyläther: $C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}$.

Die Verbindungen, welche der Milchzucker mit Basen eingeht, wie z. B. mit Kalium, Natrium, Baryum und Blei, sind nur wenig bekannt. Auf alkalische Kupferlösung, auf alkalische Wismuthtartratlösung, sowie auf ammoniakalische Silberlösung wirkt der Milchzucker, ähnlich dem Traubenzucker, reducirend ein. Essigsaure Kupferlösung wird erst nach anhaltendem Kochen reducirt. Mit Chlornatrium verbindet sich der Milchzucker nicht.

Anwendung. Der Milchzucker findet ausschliesslich arzneiliche Anwendung.

Quantitative Bestimmung des Milchzuckers in der Milch.

Bei der quantitativen Bestimmung des Milchzuckers mittelst Fehling'scher Kupferlösung ist die Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung kaum von merklichem Einflusse auf das Reductionsvermögen. Die Reduction ist jedoch nur dann eine vollständige, wenn die Mischung aus der Kupfer- und der Milchzuckerlösung 6 Minuten lang gekocht wird. Letzterer Umstand macht das gewöhnliche maassanalytische Bestimmungsverfahren zu einer sehr zeitraubenden Operation. Mit Hülfe nachstehender Bestimmungsmethoden lassen sich innerhalb kurzer Zeit jedoch leicht genaue Resultate erzielen.

a. Gewichtsanalytisch. 25 ccm einer Durchschnittsprobe gut umgeschüttelter Milch werden mit 400 ccm Wasser verdünnt, die Mischung mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, eine kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten bis auf 500 ccm verdünnt und die so erzielte Flüssigkeit alsdann durch ein trocknes Filter in ein trocknes Gefäss filtrirt. Von letzterer Flüssigkeit mischt man in einem Becherglase 100 ccm = 5 ccm der ursprünglichen Milch mit 50 ccm Fehling'scher Kupferlösung (s. S. 640), kocht die Mischung mit aufgelegtem Uhrglase 6 Minuten lang, sammelt das ausgeschiedene Kupferoxydul auf einem kleinen Filter, wäscht es mit heissem Wasser sorgfältig aus und glüht es nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome (vergl. Traubenzucker). Aus der Menge des auf diese Weise gefundenen metallischen Kupfers lässt sich an der Hand nachstehender, von F. Soxhlet aufgestellten Tabelle leicht die in 5 ccm der ursprünglichen Milch enthaltene Milchzuckermenge berechnen.

0,3927 g	gewogenes	Kupfer	entsprechen	0,300 g	$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$
0,3636 „	„	„	„	0,275 „	„
0,3330 „	„	„	„	0,250 „	„
0,3008 „	„	„	„	0,225 „	„
0,2696 „	„	„	„	0,200 „	„
0,2375 „	„	„	„	0,175 „	„
0,2040 „	„	„	„	0,150 „	„
0,1714 „	„	„	„	0,125 „	„
0,1383 „	„	„	„	0,100 „	„

Hat man unter obigen Bedingungen z. B. 0,290 g Kupfer gewogen, so entsprechen diese, da nach der Tabelle 0,3008 g Kupfer = 0,225 g Milchzucker sind, 0,2169 g Milchzucker:

$$0{,}3008 : 0{,}225 = 0{,}290 : x; \quad x = 0{,}2169.$$

Enthalten aber 5 ccm Milch 0,2169 g Milchzucker, so sind in 100 ccm Milch 4,338 g, oder in 100 g Milch (100 ccm Milch = 103 g) 4,21 g Milchzucker vorhanden:

$$103 : 100 = 4{,}338 : x; \quad x = 4{,}21.$$

b. Maassanalytisch. 50 ccm einer Durchschnittsprobe gut durchgeschüttelter Milch werden mit 150 ccm Wasser verdünnt, die Mischung mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, zur Abscheidung des Caseïns und Albumins kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten auf 250 ccm verdünnt und schliesslich die Flüssigkeit durch ein trocknes Filter in ein trocknes Gefäss filtrirt. 5 ccm letzterer Flüssigkeit entsprechen alsdann 1 ccm der ursprünglichen Milch. In fünf Reagensgläser (I bis V signirt) bringe man hierauf je 5 ccm zuvor frisch gemischter und auf ihre Brauchbarkeit geprüfter Fehling'scher Kupferlösung (s. S. 640), verdünne dieselbe mit einem gleichen Volum Wasser, füge aus einer Bürette zu (I) 3 ccm, zu (II) 3,5 ccm, zu (III) 4 ccm, zu (IV) 4,5 ccm und zu (V) 5 ccm obiger Milchflüssigkeit, stelle alsdann die Gläser auf ein Sandbad, erhitze zum Kochen und erhalte die Mischungen je 6 Minuten lang im Sieden. Hierauf überzeuge man sich, in welchem der Reagensgläser eine vollständige Reduction der Kupferlösung eingetreten ist und in welchem noch nicht (s. S. 644), und suche alsdann das zur vollständigen Reduction erforderliche Quantum obiger Milchflüssigkeit durch einen neuen Versuch unter Anwendung entsprechend kleinerer oder grösserer Mengen davon genau zu ermitteln. War z. B. in (IV) vollständige, in (III) nur unvollständige Reduction constatirt, so muss mithin die Menge der erforderlichen Milchflüssigkeit zwischen 4 und 4,5 ccm liegen. Zur genauen Ermittelung derselben wiederhole man unter obigen Bedingungen den Versuch mit 4,1, 4,2, 4,3 und 4,4 ccm Milchflüssigkeit und constatire von Neuem, wobei vollständige Reduction eingetreten ist und wobei noch nicht. Angenommen, es sei hierbei die zur Reduction erforderliche Menge Milchflüssigkeit als zwischen 4,1 und 4,2 ccm liegend, rund also zu 4,15 ccm gefunden, so würden hierin, da jeder Cubikcentimeter Fehling'scher Kupferlösung 0,00675 g Milchzucker: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$, entspricht, 5 × 0,00675 = 0,03375 g Milchzucker enthalten sein. 100 ccm der ursprünglichen Milch = 500 ccm obiger Milchflüssigkeit enthalten somit 4,07 g:

$$4{,}15 : 0{,}03375 = 500 : x; \quad x = 4{,}07,$$

oder 100 g der ursprünglichen Milch (100 ccm = 103 g Milch) 3,95 g Milchzucker:

$$103 : 100 = 4{,}07 : x; \quad x = 3{,}95.$$

Prüfung des Milchzuckers. Der Milchzucker bilde blassgelbliche compacte Stücke oder ein rein weisses Pulver. Er löse sich in 6 bis 7 Thln. kalten Wassers zu einer farblosen, klaren, oder doch nur wenig trüben, nichts absetzenden, wenig süss schmeckenden, neutralen Flüssigkeit auf. Milchzucker mit saurer Reaction und mehr oder minder ranzigem, unangenehmem Geruche werde verworfen.

Ein beträchtlicherer Gehalt an Rohrzucker oder Traubenzucker würde sich einestheils durch den stark süssen Geschmack anzeigen, den ein mit wenig Wasser bereiteter Auszug derartigen Milchzuckers besitzt, anderentheils durch die Löslichkeit jener Beimengungen in kochendem Alkohol von 80 bis 85 Proc. Streut man ferner sehr fein gepulverten Milchzucker auf concentrirte Schwefelsäure, so tritt bei einem reinen Producte nach Verlauf von 2 Stunden noch kaum eine Färbung ein, während bei einem Gehalte an Rohr- oder Traubenzucker die Säure sich innerhalb jener Zeit mehr oder minder stark braunschwarz färbt.

Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Die Maltose entsteht neben Dextrin bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke. Zu ihrer Darstellung verfährt man nach F. Soxhlet in folgender Weise: 2 kg Kartoffelstärke werden mit 9 l Wasser (zunächst kalt angerührt) im Wasserbade verkleistert; nachdem der Kleister auf 60 bis 65⁰ abgekühlt ist, rührt man den bei 40⁰ bereiteten Aufguss von 120 bis 140 g lufttrocknen Malzes ein und erhält eine Stunde lang auf der angegebenen Temperatur. Hierauf erhöht man letztere bis zum Kochen, filtrirt heiss und dampft das Filtrat in flachen Schalen zur Syrupdicke ein. Diesen Syrup kocht man mehrere Male mit Alkohol von 90 Proc. aus, destillirt alsdann den grössten Theil des Alkohols ab, verdampft den Destillationsrückstand zum Syrup und rührt in diesen nach dem Erkalten eine geringe Menge bereits fertiger krystallisirter Maltose ein. Nach 3 bis 5 Tagen erstarrt alsdann der braune Syrup zu einer steifen Krystallmasse, aus der die Maltose durch Anreiben mit Methylalkohol, Absaugen der Mutterlauge, Auswaschen der zurückbleibenden Krystalle mit Methylalkohol und schliessliche Umkrystallisation derselben aus Alkohol von 80 Proc. rein erhalten wird. Ist man zur Einleitung der Krystallisation nicht im Besitze von etwas fertiger, krystallisirter Maltose, so extrahire man eine Probe des ursprünglichen Syrups, nachdem letzterer zuvor 1 bis 2 Mal mit Alkohol von 90 Proc. ausgekocht war, mit absolutem Alkohol, verdampfe letztere Lösung zum dünnen Syrup und überlasse diesen in dünner Schicht der Krystallisation.

Die Maltose bildet harte, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmassen von süssem Geschmacke. Ihre wässerige Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts; $[\alpha]_D = +139,3^0$ bei 15⁰ C. für Lösungen von 20 Proc.; nach E. Schulze $= +149,5^0$. Fehling'sche Kupferlösung wird durch Maltose langsamer reducirt, als durch Traubenzucker und Invertzucker, schneller aber als durch Milchzucker. 1 ccm Fehling'scher Lösung entspricht unverdünnt 0,00778 g, mit 4 Volumen Wasser verdünnt 0,00740 g wasserfreier Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$. Auf das Barfoed'sche Reagens (s. S. 634) ist sie ohne Einwirkung (Unterschied vom Traubenzucker). Durch Hefe wird sie direct in alkoholische Gährung übergeführt. Verdünnte Schwefelsäure führt sie in Traubenzucker über.

Melitose: $C^{12}H^{22}O^{11} + 3H^2O$, bildet den Hauptbestandtheil der australischen, von verschiedenen Eucalyptusarten stammenden Manna. Sie krystallisirt in feinen, wenig süss schmeckenden Nadeln, deren Lösung rechtsdrehend ist. Fehling'sche Kupferlösung wird nicht durch Melitose reducirt. Verdünnte Säuren und Fermente spalten sie in Traubenzucker und Eucalin (s. dort). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure neben wenig Schleimsäure.

Melizitose: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$, findet sich in der von *Pinus larix* abstammenden Manna von Briançon. Sie bildet kleine, harte, glänzende, stark süss schmeckende Krystalle, deren Lösung rechtsdrehend ist. Alkalische Kupferlösung wird nicht reducirt. Verdünnte Säuren führen sie in Traubenzucker, Salpetersäure in Oxalsäure über.

Mycose oder Trehalose: $C^{12}H^{22}O^{11} + 2H^2O$, kommt vor im Mutterkorn und in einigen Pilzen, sowie in der von Echinopsarten stammenden orientalischen Trehalamanna. Sie bildet glänzende, rhombische, sehr süss schmeckende Krystalle, deren Lösung rechtsdrehend ist. Sie reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Verdünnte Säuren führen sie in Traubenzucker, Salpetersäure in Oxalsäure über.

Synanthrose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, findet sich in den Knollen von *Dahlia variabilis* und von *Helianthus tuberosus*. Sie ist eine amorphe, hygroskopische Masse.

Nicht gährungsfähige Zucker.

Inosit: $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$ (Phaseomannit), findet sich im Pflanzen- und im Thierreiche in weiter Verbreitung. Er kommt vor z. B. in den unreifen Früchten der grünen Schnittbohnen (*Phaseolus vulgaris*), in den unreifen Schoten, sowie in den Früchten der Erbsen (*Pisum sativum*) und der Linsen (*Ervum lens*), in den Blättern von *Digitalis purpurea*, von *Taraxacum vulgare*, von *Fraxinus excelsior*, im Traubensafte etc. Er findet sich ferner in den Herzmuskeln, der Lunge, der Leber, dem Muskelfleische, dem Harne von an *Morbus Brightii* und an *Diabetes* Leidenden etc.

Zur Abscheidung des Inosits versetzt man den wässerigen Auszug der betreffenden Pflanzen- oder Thiersubstanzen (Harn, nach Abscheidung von etwa vorhandenem Eiweiss) mit Bleizuckerlösung bis zur vollständigen Ausfällung, entfärbt das Filtrat möglichst durch reine Thierkohle und versetzt alsdann die filtrirte, etwas erwärmte Lösung mit so viel Bleiessig, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Der entstandene, nach zwölfstündigem Stehen gesammelte Niederschlag, welcher den Inosit als Bleiverbindung enthält, wird nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird hierauf auf ein kleines Volum eingedampft und zwar so weit, dass eine Probe davon beim Versetzen mit der 2- bis 3-fachen Alkoholmenge sich trübt. Die Flüssigkeit wird alsdann mit dem doppelten Volum Alkohol gemischt, bis zur Klärung erwärmt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Ein Zusatz von Aether bis zur bleibenden Trübung befördert die Krystallabscheidung.

Der Inosit scheidet sich bei obiger Bereitung meist in blumenkohlartig gruppirten, feinen Krystallen aus, die durch Umkrystallisation in rhombische Prismen oder Tafeln von stark süssem Geschmacke verwandelt werden können. An der Luft verwittern die Krystalle; entwässert, schmelzen sie bei 210° C. Der Inosit löst sich bei 10,5° in 16 Thln. Wasser, nicht dagegen in starkem Alkohol und in Aether. Die wässerige Lösung ist optisch inactiv. Verdünnte Säuren verändern ihn beim Kochen nicht, ebensowenig reducirt er Fehling'sche Kupferlösung.

Besonders charakteristisch sind folgende Reactionen des Inosits: Verdampft man die wässerige, mit etwas Salpetersäure versetzte Lösung des Inosits fast zur Trockne, fügt ammoniakalische Chlorcalciumlösung zu und verdunstet vorsichtig von Neuem, so verbleibt ein schön rosenrother Rückstand. Verdunstet man ferner eine inosithaltige Flüssigkeit bis auf wenige Tropfen und setzt hierauf ein Tröpfchen salpetersaurer Quecksilberoxydlösung zu, so entsteht zunächst ein gelblicher Niederschlag; beim weiteren vorsichtigen Verdunsten bleibt ein weisslich-gelber Rückstand, der alsbald mehr oder minder dunkelroth wird. Die Färbung verschwindet beim Erkalten, kommt jedoch nach gelindem Erwärmen wieder zum Vorschein. Eiweiss und Zucker hindern die Reaction.

Sorbin: $C^6H^{12}O^6$, kommt im Safte der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) vor. Es bildet farblose, leicht lösliche, süss schmeckende Krystalle, deren Lösung linksdrehend ist. Es reducirt alkalische Kupferlösung. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht zunächst Aposorbinsäure (s. S. 424), bei weiterer Einwirkung Weinsäure, Traubensäure und Oxalsäure.

Eucalin: $C^6H^{12}O^6$, entsteht als Spaltungsproduct der Melitose, wenn man letztere Zuckerart mit Hefe gähren lässt. Es ist eine syrupförmige, rechtsdrehende Masse.

Lactose: $C^6H^{12}O^6$ (Galactose), entsteht neben Traubenzucker beim Kochen von Milchzucker, neben Arabinose beim Kochen von *Gummi arabicum* mit verdünnter Schwefelsäure. Sie bildet farblose, prismatische Krystalle, welche sich leicht in Wasser zu einer rechtsdrehenden ($[\alpha]_D$ = etwa $+79^0$), süss schmeckenden Flüssigkeit lösen. Sie reducirt alkalische Kupferlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Salpetersäure führt sie in Schleimsäure und Oxalsäure, nascirender Wasserstoff in Dulcit über.

Arabinose: $C^6H^{12}O^6$ (Gummizucker), entsteht neben Lactose beim Kochen gewisser Sorten von *Gummi arabicum* mit verdünnter Schwefelsäure. Sie krystallisirt in wasserhellen, rhombischen Prismen, welche bei 162° C. schmelzen. Sie löst sich leicht in Wasser zu einer süssschmeckenden, rechtsdrehenden ($[\alpha]_D = +109{,}9^0$) Flüssigkeit, die Fehling'sche Kupferlösung und Silberlösung reducirt.

Dambose: $C^6H^{12}O^6$, findet sich in Gestalt eines Methyläthers, des **Dambonits**: $C^6H^{10}(CH^3)^2O^6$, im Kautschuk von Gambon in Afrika. Aus letzterer Verbindung wird die Dambose durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Sie bildet dicke, sechsseitige, bei 212° C. schmelzende Prismen.

Die **Borneo-Dambose** wird entsprechend der Dambose aus dem **Bornesit**: $C^6H^{11}(CH^3)O^6$, welcher in dem Kautschuk von Borneo enthalten ist, erhalten. Sie ist der Dambose sehr ähnlich, schmilzt aber erst bei 220° C. Der Dambose gleichfalls sehr ähnlich ist die **Mateo-Dambose**, deren Methyläther als **Matezit** im Kautschuk von Madagascar enthalten ist.

In naher Beziehung zu den nicht gährungsfähigen Zuckern steht vielleicht das **Saccharin**: $C^6H^{10}O^5$, welches sich in einigen Melassearten, sowie in dem durch Osmose gewonnenen Rohrzucker findet. Dasselbe entsteht beim Kochen von Traubenzucker, Fruchtzucker oder von Invertzucker mit überschüssiger Kalkmilch. Es bildet farblose, unzersetzt flüchtige, bitter schmeckende, prismatische Krystalle. Das Saccharin ist das Anhydrid der nur in ihren Salzen bekannten **Saccharinsäure**: $C^6H^{12}O^6$, welche bei der Abscheidung daraus sofort in Wasser und in Saccharin zerfällt.

B. Organische Verbindungen mit geschlossenem Kohlenstoffringe.

Aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Mit dem Namen „aromatische Verbindungen“ bezeichnet man eine grosse Classe organischer Körper, welche vom Benzol: C^6H^6, und seinen Homologen sich in einer ähnlichen Weise ableiten, wie die im Vorstehenden besprochenen Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette von dem Sumpfgas: CH^4, und dessen Homologen. Alle aromatischen Verbindungen enthalten einen gemeinsamen, aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Kern, dessen einfachste Verbindung das Benzol: C^6H^6, bildet. Da mithin diese Verbindungen sämmtlich in naher Beziehung zu dem Benzol stehen, so pflegt man sie auch als Benzolabkömmlinge oder Benzolderivate zu bezeichnen. Der Name „aromatische Verbindungen“ leitet sich von dem Umstande her, dass die zuerst bekannt gewordenen Vertreter dieser Verbindungsclasse aus aromatisch riechenden Oelen oder Harzen abgeschieden wurden.

Ueber die Constitution des in dem Benzol enthaltenen Kohlenstoffkerns, des Benzolkerns, sind verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Den bisher bekannt gewordenen Thatsachen entspricht am besten die zuerst von Kekulé ausgesprochene Hypothese, nach welcher die sechs Kohlenstoffatome des Benzolkerns einen geschlossenen Ring bilden, dessen Einzelatome sich unter einander in abwechselnd einfacher und doppelter Bindung befinden:

```
   \   /
    C=C                    H.C=C.H
   /   \                    /   \
 —C     C—               H.C     C.H
   \\  //                   \\  //
    C—C                    H.C—C.H
   /   \
 Benzolkern                 Benzol
```

Jedes der Kohlenstoffatome des Benzolkernes muss somit noch eine freie Affinität besitzen, welche z. B. in dem Benzol je durch Wasserstoff gesättigt ist. Obige Structurformel des Benzols steht mit den meisten in Betracht kommenden Thatsachen in gutem Einklange. Die wichtigsten, für dieselbe sprechenden Thatsachen sind die folgenden:

1. Sie giebt zunächst eine einfache Erklärung für die grosse Beständigkeit, welche die aromatischen Verbindungen, im Vergleiche mit den Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette, bei der Einwirkung kräftig wirkender Agentien zeigen (vergl. unten).

2. Sie veranschaulicht ferner die Bildung des Benzols aus drei Molecülen Acetylen, beim Leiten letzteren Gases durch ein rothglühendes Rohr:

```
      HC≡CH                        HC=CH
                                  /     \
   HC       CH         =        HC       CH
     \\\   ///                    \\     //
     HC   CH                       HC—CH
  3 Mol. Acetylen                  Benzol
```

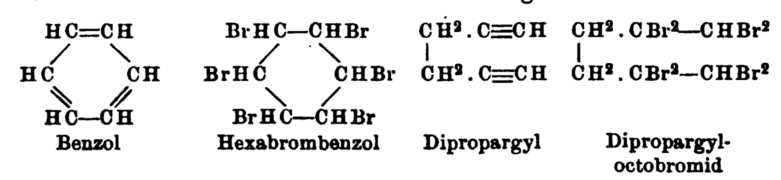
3. In derselben einfachen Weise findet durch obige Benzolformel die Bildung des Mesytilens (Trimethylbenzols) aus drei Molecülen Aceton, sowie aus drei Molecülen Allylen eine einfache Erklärung:

```
CH3                                        CH3
  \                                          \
   CO  CH3                                    C=CH
  /      \                                   /    \
CH3       CO—CH3   =   3H2O  +   HC         C—CH3
                                    \\     //
   CO—CH3                            C—CH
  /                                  /
CH3                                CH3
  3 Mol. Aceton                     Mesytilen
```

```
      CH3                          CH3
        \                            \
         C≡CH                         C=CH
                                     /    \
    HC        C—CH3      =        HC       C—CH3
      \\\    ///                    \\     //
        C   CH                        C—CH
       /                             /
     CH3                           CH3
    3 Mol. Allylen                 Mesytilen
```

4. Sie giebt eine einfache Erklärung für die vollständige Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols.

5. Sie veranschaulicht ferner die leichte Verbindbarkeit des Benzols mit 2, 4 und 6 Atomen Wasserstoff oder Chlor oder Brom, welchen Elementen gegenüber sich das Benzol ebenso verhält wie drei Molecüle einer Verbindung mit je einer doppelten Kohlenstoffbindung. Dass von dem Benzol nicht mehr als 6 Atome dieser Elemente durch Addition aufgenommen werden, spricht entschieden für eine ringförmige Bindungsweise der einzelnen Kohlenstoffatome, da eine Verbindung der Formel C^6H^6 mit offener Kohlenstoffkette acht Valenzen zur Anlagerung anderer Elemente disponibel haben muss, wie es das dem Benzol isomere Dipropargyl (s. S. 98), welches acht Atome Brom zu addiren vermag, zeigt:



Während bei den Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette, besonders den Fettkörpern, die Zahl der Wasserstoffatome die der Kohlenstoffatome überwiegt, diese Verbindungen daher als wasserstoffreiche erscheinen, tritt bei den aromatischen Verbindungen der Wasserstoffgehalt gegen den Gehalt an Kohlenstoff derartig zurück, dass dieselben als kohlenstoffreiche und relativ wasserstoffarme Körper erscheinen, z. B.:

C^6H^{14} Hexan,	C^6H^6 Benzol,
C^7H^{16} Heptan,	C^7H^8 Toluol,
$C^{10}H^{22}$ Decan,	$C^{10}H^8$ Naphtalin.

Wie bereits erwähnt, zeichnen sich die aromatischen Verbindungen durch eine relativ grosse Beständigkeit aus, indem der in denselben enthaltene Benzolring nur schwierig durch Agentien zerstört wird. Mit dieser Beständigkeit verbinden sie jedoch gleichzeitig auch eine grosse Reactionsfähigkeit, indem die Wasserstoffatome des Benzols und sämmtlicher Benzolderivate, die am Benzolkerne noch Wasserstoffatome enthalten, im Vergleiche mit den früher besprochenen organischen Verbindungen, mit überraschender Leichtigkeit durch Halogene und durch Atomgruppen verschiedener Art ersetzt werden können.

Die Halogensubstitutionsproducte des Benzols und seiner Abkömmlinge enthalten die Halogenatome in ungleich festerer Bindung, als dies in den Halogensubstitutionsproducten der Ethane der Fall ist; wässerige Aetzalkalien greifen dieselben gar nicht, oder doch nur in sehr geringem Maasse an. Besonders charakteristisch für die Benzolderivate ist die leichte Bildung von Nitroverbindungen (s. S. 451) bei der directen Einwirkung von Salpetersäure, sowie die der Sulfonsäuren (s. S. 448) bei dem directen Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure, wogegen die Fettkörper unter den gleichen Bedingungen in wesentlich anderer Weise, meist tiefer greifend, zersetzt werden.

Durch Reduction dieser Nitroverbindungen entstehen aromatische Amidoverbindungen, welche sich von den entsprechenden Körpern der Fettkörperclasse, den Alkylaminen, in mehrfacher Beziehung wesentlich unterscheiden. Unter den Umwandlungsproducten der aromatischen Amidoverbindungen treten Körper auf, welche durch entsprechende Reactionen aus den Alkylaminen bisher nicht dargestellt werden konnten. Es sind dies besonders die sogenannten Azoverbindungen und die Diazoverbindungen. Erstere entstehen besonders durch gemässigte Reduction der aromatischen Nitroverbindungen, letztere bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechenden Amidoverbindungen.

Die von den aromatischen Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Hydroxylverbindungen — die Phenole — stimmen im Allgemeinen mit den Alkoholen überein; sie unterscheiden sich von letzteren zunächst jedoch dadurch, dass sie den Charakter schwacher Säuren tragen, indem das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe leicht durch stark basische Metalle ersetzt werden kann.

Die einatomigen, die Hydroxylgruppe: OH, nur einmal enthaltenden Phenole liefern ferner bei der Oxydation weder einen Aldehyd noch eine Säure, wie letzteres bei den einatomigen primären Alkoholen in charakteristischer Weise der Fall ist (s. S. 125).

Diese Unterschiede zwischen den Substitutionsproducten der Benzolderivate und denen der Fettkörperclasse werden später bei der Besprechung der betreffenden Körperclassen eingehender erörtert werden.

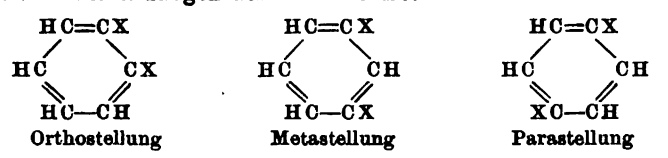
Wird in dem Benzol: C^6H^6, nur ein Atom Wasserstoff durch ein Element oder einen Atomcomplex ersetzt, so ist es bei der Gleichwerthigkeit der einzelnen Wasserstoffatome auch gleichgültig, welches davon substituirt wird. Für jede durch Substitution von nur einem Wasserstoffatome des Benzols entstehende Verbindung ist mithin nur je ein Repräsentant möglich und thatsächlich auch nur bekannt. Es giebt nur ein Monochlorbenzol: C^6H^5Cl, ein Nitrobenzol: $C^6H^5.NO^2$, ein Phenol: $C^6H^5.OH$, etc.

Werden zwei Wasserstoffatome des Benzols durch Elemente oder Atomgruppen vertreten, so können verschiedene Isomeriefälle eintreten, je nach der relativen Stellung, welche die beiden substituirenden Elemente oder Atomgruppen zu einander einnehmen. Es können hierbei die folgenden drei Fälle eintreten:

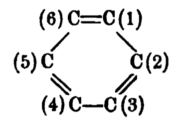
1. Die Substitution findet an benachbarten Kohlenstoffatomen statt; die hierdurch entstehenden Verbindungen werden als solche der Orthoreihe bezeichnet.

2. Zwischen den Substitutionsorten liegt noch eine CH-Gruppe dazwischen; die hierdurch entstehenden Verbindungen werden als solche der Metareihe bezeichnet.

3. Zwischen den Substitutionsorten liegen noch zwei CH-Gruppen dazwischen: Verbindungen der Parareihe.



Bezeichnet man die sechs Kohlenstoffatome des Benzols, von irgend einer Substitutionsstelle ausgehend, mit 1 bis 6



so sind höchstens zwei Orthoverbindungen: 1, 2 und 1, 6, zwei Metaverbindungen: 1, 3 und 1, 5, und eine Paraverbindung: 1, 4, möglich. Da nun die Verbindungen 1, 2 und 1, 6, sowie 1, 3 und 1, 5 in Folge der Gleichwerthigkeit der einzelnen Wasserstoffatome am Benzolkern identisch sind, so sind unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolhypothese nur drei isomere Disubstitutionsproducte des Benzols denkbar. In der That kennt man von den meisten derselben auch drei, für keines aber auch mehr als drei Isomere.

Werden in dem Benzol drei oder mehrere Wasserstoffatome ersetzt, so muss man unterscheiden, ob die substituirenden Gruppen oder Elemente einander gleich oder von einander verschieden sind. Sind die drei Substituenten gleichartig, z.B. $C^6H^3Cl^3$; $C^6H^3(OH)^3$; $C^6H^3(CH^3)^3$ etc., so sind drei Isomere denkbar: a) 1, 2, 3 und 1, 6, 5 (beide identisch), b) die identischen Verbindungen 1, 3, 4; 1, 5, 4; 1, 6, 4; 1, 2, 4 und c) die Verbindung 1, 3, 5. Weit complicirter gestalten sich die Isomerieverhältnisse, wenn von den drei Substituenten nur zwei gleichartig sind, oder gar alle drei von einander verschieden sind.

Kommen vier Benzolwasserstoffatome zum Ersatz durch gleichartige Substituenten, so sind ebenso wie bei den Disubstitutionsproducten nur drei Isomerien möglich: 1, 2, 3, 4; 1, 2, 4, 5 und 1, 2, 3, 5.

Für fünffach und sechsfach durch je gleiche Elemente oder Atomgruppen substituirte Benzole ist nur je eine Verbindung denkbar. Sind bei den Tetra-, Penta- und Hexasubstitutionsproducten des Benzols die Substituenten dagegen theilweise oder vollständig ungleichartig, so gestalten sich naturgemäss die Isomerieverhältnisse in ungleich complicirterer Weise.

Die Anzahl der möglichen Isomeren aromatischer Verbindungen wird noch beträchtlich erhöht, wenn Benzolwasserstoffatome z. B. durch Alkoholradicale ersetzt werden und in letzteren weitere Substitutionen erfolgen. So kennt man z. B. von den Monochlorsubstitutionsproducten des Methylbenzols: $C^6H^5.CH^3$, dem Toluol, nicht allein ein Ortho-, Meta- und Parachlortoluol: $C^6H^4Cl.CH^3$ (1, 2; 1, 3; 1, 4), welche sämmtlich das Chloratom direct am Benzolkern enthalten, sondern auch noch eine Verbindung $C^6H^5.CH^2Cl$, in der das Chloratom in das als Seitenkette vorhandene Methyl: CH^3, eingetreten ist.

Die Bestimmung der relativen Stellung, welche die Substituenten in den mehrfachen Substitutionsproducten des Benzols zu einander einnehmen, ist nur bei verhältnissmässig wenigen mit einiger Sicherheit ausführbar. Letzteres gilt namentlich für die Disubstitutionsproducte und einige der dreifach substituirten Benzole. Da es bis jetzt keine einfachen qualitativen Reactionen giebt, welche ermöglichten z. B. die Ortho-, Meta- und Paradisubstitutionsproducte des Benzols qualitativ von einander zu unterscheiden, so ist man genöthigt, durch möglichst glatte Processe die zu charakterisirende Verbindung in eine solche überzuführen, deren Constitution sicher festgestellt ist. Als am sichersten

festgestellt nimmt man gewöhnlich die Constitution der drei Benzoldicarbonsäuren: $C^6H^4(CO.OH)^2$, der Phtalsäuren, an, von denen man die Phtalsäure als eine Ortho- (1, 2), die Isophtalsäure als eine Meta- (1, 3) und die Terephtalsäure als eine Paraverbindung (1, 4) betrachtet. Gelingt es nun auf einfache, moleculare Umlagerungen ausschliessende Weise ein Disubstitutionsproduct in eine dieser drei Säuren überzuführen, so betrachtet man die betreffende Verbindung als zu derselben Reihe gehörig.

Für die Orthostellung der beiden Carboxylgruppen in der Phtalsäure spricht besonders unter anderem die leichte Bildungsweise aus dem Naphtalin, dessen Constitution mit hoher Wahrscheinlichkeit eine solche ist (s. dort), dass die durch Oxydation daraus entstehende Dicarbonsäure die beiden Carboxylgruppen nur in der Ortho- (1, 2) Stellung enthalten kann.

Die Metastellung der Carboxylgruppen in der Isophtalsäure ergiebt sich mit Wahrscheinlichkeit aus ihrer Darstellbarkeit aus dem Trimethylbenzol: $C^6H^3(CH^3)^3$, dem Mesytilen. In letzterer Verbindung haben, wie aus der Bildungsweise aus dem Aceton (s. S. 665) und aus dem Allylen, sowie aus ihren Substitutionsproducten hervorgeht, die drei Methylgruppen eine symmetrische Stellung (1, 3, 5) zu einander. Oxydirt man das Mesytilen, so entsteht Mesytilensäure: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\CO.OH\end{cases}$, die ihrerseits bei der Destillation mit Aetzkalk das als Isoxylol bezeichnete Dimethylbenzol: $C^6H^4(CH^3)^2$, liefert. Nach der symmetrischen (1, 3, 5) Formel des Mesytilens kann jedoch den Methylgruppen des Isoxylols nur die Metastellung (1, 3) zukommen, die mithin auch den beiden Carboxylgruppen der aus dem Isoxylol durch Oxydation entstehenden Isophtalsäure zukommen muss.

Für die dritte der Phtalsäuren, die Terephtalsäure, bleibt nach obigen Erörterungen nur die Para- (1, 4) Stellung übrig.

Ausser den Phtalsäuren pflegt man noch folgende Verbindungen als sicherere Repräsentanten der drei isomeren Reihen der Benzoldisubstitutionsproducte zu betrachten und sie in ähnlicher Weise wie die Phtalsäuren zu Ortsbestimmungen am Benzolkerne zu benutzen:

	Ortho- (1, 2) Reihe.	Meta- (1, 3) Reihe.	Para- (1, 4) Reihe.
$C^6H^4(CO.OH)^2$	Phtalsäure,	Isophtalsäure,	Terephtalsäure,
$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$	Salicylsäure,	Oxybenzoësäure,	Paraoxybenzoësäure,
$C^6H^4(OH)^2$	Brenzcatechin,	Resorcin,	Hydrochinon
$C^6H^4(CH^3)^2$	Xylol	Isoxylol,	Paraxylol

1. Benzolderivate mit einem Benzolkerne.

a. Kohlenwasserstoffe.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit einem Benzolkerne, das Benzol und seine Homologen, finden sich grösstentheils fertig gebildet vor in dem bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen (s. S. 95) als Nebenproduct resultirenden Steinkohlentheere.

Benzol: C^6H^6.

(C: 92,31; H: 7,69.)

Syn.: *Benzolum*, Phenylwasserstoff, Steinkohlenbenzin.

Geschichtliches. Das Benzol wurde im Jahre 1825 von Faraday im comprimirten Oelgase entdeckt und als *Bicarburet of hydrogen* bezeichnet. Mitscherlich erhielt es durch trockne Destillation von Benzoësäure und Aetzkalk; er bezeichnete dasselbe als „Benzin" und gab ihm die Formel C^6H^6. Der Name Benzin ist alsdann von Liebig in den gegenwärtig allgemein gebräuchlichen „Benzol" verwandelt worden. Die Auffindung des Benzols im Steinkohlentheer ist besonders das Verdienst von Leigh (1842), von A. W. Hofmann (1845) und von Mansfield (1847).

Vorkommen. Das Benzol kommt in beträchtlicher Menge vor in dem Steinkohlentheer, welcher bei der Leuchtgasfabrikation als Nebenproduct gewonnen wird, sowie in dem Erdöle von Burmah, dem sogenannten Rangoontheer, und einigen anderen Erdölen. Es tritt ferner auf unter den flüssigen Producten der trocknen Destillation zahlreicher, kohlenstoffreicher organischer Verbindungen.

Synthetisch entsteht das Benzol neben anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus dem Acetylen, wenn letzteres durch Glasröhren geleitet wird, die bis zur Erweichungstemperatur des Glases erhitzt werden:

$$3\,C^2H^2 = C^6H^6.$$

Darstellung. Chemisch rein gewinnt man das Benzol durch Destillation eines innigen Gemenges aus 1 Thl. Benzoësäure und 3 Thln. Calciumhydroxyd:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C^6H^5{-}CO.OH} + Ca(OH)^2 = \underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + CaCO^3 + H^2O$$

Das mit etwas Kalilauge gewaschene Destillat ist nach dem Entwässern mit Chlorcalcium durch Rectification zu reinigen.

Das im Handel befindliche Benzol wird fast ausschliesslich aus dem Steinkohlentheer gewonnen, in welchem es sich mit mehreren seiner Homologen, mit festen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Anilin- und Pyridinbasen etc. findet. Um einzelne der zahlreichen Körper zu gewinnen, die in dem Steinkohlentheere enthalten sind, wird derselbe in grossen, eisernen, cylindrischen Kesseln der

Destillation unterworfen und die übergehenden Producte nach ihren Siedepunkten und ihren specifischen Gewichten gesondert. Das Destillat wird zunächst in drei Hauptfractionen zerlegt:

I. Leichtes Steinkohlentheeröl, bis etwa 160° C. übergehend, ist leichter als Wasser; es enthält besonders das Benzol: C^6H^6, und dessen Homologe: Toluol: $C^6H^5.CH^3$, Xylole: $C^6H^4(CH^3)^2$, Trimethylbenzole: $C^6H^3(CH^3)^3$, Cymol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$, etc.

II. Schweres Steinkohlentheeröl, zwischen 160 und 300° siedend, ist specifisch schwerer als Wasser; es enthält besonders Phenol: $C^6H^5.OH$, Kresole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, Phlorole: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases}$, Anilin: $C^6H^5.NH^2$, Pyridinbasen: $C^nH^{2n-5}N$, Naphtalin: $C^{10}H^8$, etc.

III. Feste Kohlenwasserstoffe, zwischen 300 und 400° C. siedend vorwiegend enthaltend: Naphtalin: $C^{10}H^8$, Acenaphten: $C^{12}H^{10}$, Fluoren: $C^{13}H^{10}$, Anthracen: $C^{14}H^{10}$, Phenanthren: $C^{14}H^{10}$, Pyren: $C^{16}H^{10}$, Chrysen: $C^{18}H^{12}$, etc.

Der Destillationsrückstand dient zur Darstellung von Steinkohlenpech und von Asphalt.

Um das Benzol aus dem leichten Steinkohlentheeröl zu gewinnen, behandelt man letzteres zur Entfernung beigemengter Basen, Phenole etc. nach einander mit etwa 5 Proc. concentrirter Schwefelsäure, 1 bis 2 Proc. starker Natronlauge und wäscht es schliesslich mit Wasser. Das so gereinigte Product wird in den Coupier'schen Apparaten, welche nach einem ähnlichen Principe eingerichtet sind wie die zur Alkoholrectification dienenden Colonnenapparate, einer wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Das hierbei zwischen 80 und 90° C. Uebergehende, welches hauptsächlich aus einem Gemische von Benzol mit Toluol besteht, wird hierauf durch starke Abkühlung zur Krystallisation gebracht und das flüssig bleibende Toluol durch Absaugen und Abpressen von den ausgeschiedenen Benzolkrystallen getrennt. Durch eventuelle Wiederholung dieser Operation mit den wieder geschmolzenen Benzolkrystallen lassen sich dieselben in nahezu vollständiger Reinheit erhalten.

Eigenschaften. Das Benzol ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, leicht bewegliche, eigenartig riechende Flüssigkeit, welche entzündet mit leuchtender, stark russender Flamme verbrennt. Es siedet bei 80,5° und erstarrt gegen 0° zu grossen rhombischen Krystallblättern, die gegen + 5° C. schmelzen. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,8841. Die Dampfdichte wurde als 2,675 ermittelt. In Wasser ist es unlöslich, dagegen mischt es sich mit absolutem Alkohol, Aether, Methylalkohol, Aceton etc. Phosphor und Schwefel sind in Benzol etwas löslich; in noch reichlicherer Menge werden gelöst Jod, Fette, Harze, ätherische Oele, verschiedene Alkaloide etc.

Mit Pikrinsäure verbindet sich das Benzol zu einer in hellgelben, glänzenden Krystallen sich abscheidenden Verbindung $C^6H^6 + C^6H^2(NO^2)^3OH$. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 280° C. wird das Benzol in Hexahydrobenzol: C^6H^{12}, eine bei 69° C. siedende farblose Flüssigkeit, verwandelt. Letztere Verbindung findet sich neben Hexahydrotoluol: C^7H^{14}, Hexahydroxylol: C^8H^{16}, und anderen Kohlenwasserstoffen

im kaukasischen Petroleum. Durch oxydirende Agentien wird das Benzol nur wenig angegriffen; übermangansaures Kalium erzeugt neben anderen Producten Oxalsäure; Braunstein und Schwefelsäure bilden etwas Benzoësäure, Phtalsäure, Ameisensäure etc.; Ozon und Wasserstoffsuperoxyd erzeugen eine geringe Menge von Phenol: $C^6H^5.OH$. Letztere Verbindung entsteht aus dem Benzol auch in kleiner Menge beim Schütteln desselben mit Natriumhydroxyd und Luft.

Mit Kalium und mit Natrium verbindet sich das Benzol, unter Entwickelung von Wasserstoff, erst bei 240 bis 250° C. zu schwarzen, explosiven Körpern. Durch stark glühende Röhren geleitet, geht es zum Theil in Diphenyl: $C^6H^5.C^6H^5$, und in andere Kohlenwasserstoffe über.

Von den Producten, die bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure aus dem Benzol gebildet werden, wird später die Rede sein. Ueber die Erkennung des Benzols und seine Unterscheidung von dem Petroleumbenzin s. S. 79.

Anwendung. Das Benzol dient im Vereine mit dem Toluol als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Anilinfarbstoffe und anderer aromatischer Verbindungen. Es findet ferner Verwendung als Lösungsmittel für zahlreiche organische Körper.

Homologe des Benzols.

(Alkylbenzole.)

Werden in dem Benzol ein oder mehrere Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt, so entstehen Homologe des Benzols, welche bezüglich ihrer Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit mit letzterem zeigen, in gewisser Beziehung sich jedoch auch den Ethanen anreihen, z. B.:

$C^6H^5.CH^3$	$C^6H^4(CH^3)^2$	$C^6H^5.C^2H^5$	$C^6H^3(CH^3)^3$
Methylbenzol	Dimethylbenzol	Aethylbenzol	Trimethylbenzol

Von diesen Homologen des Benzols existiren zahlreiche Isomere; die Ursache hiervon ist einestheils zu suchen in einer Isomerie der substituirenden Alkoholradicale, z. B.: $C^6H^4(CH^3)^2$ und $C^6H^5.C^2H^5$, anderentheils bei den Di- und Trialkylbenzolen in der relativen Stellung der Substituenten am Benzolkerne, z. B.: Ortho- (1, 2), Meta- (1, 3) und Para- (1, 4) Dimethylbenzol.

Zur künstlichen Darstellung der Homologen des Benzols dienen besonders folgende allgemeine Bildungsweisen:

Die Monoalkylbenzole lassen sich ohne Ausnahme darstellen, 1) indem man zu einer Lösung von Brombenzol und der Jod- oder Bromverbindungen des in den Benzolkern einzuführenden einatomigen Alkoholradicals (Alkyls) in wasserfreien Aether allmälig dünne Scheiben von Natrium einträgt und schliesslich das Gemisch erwärmt, z. B.:

$$C^6H^5Br + CH^3Br + 2\,Na = 2\,NaBr + C^6H^5.CH^3$$
Brombenzol Brommethyl Methylbenzol

$$C^6H^5Br + C^2H^5J + 2\,Na = NaBr + NaJ + C^6H^5.C^2H^5$$
Brombenzol Jodäthyl Aethylbenzol

2) Durch trockne Destillation eines Gemisches von alkylsubstituirten Benzoësäuren mit Aetzkalk, z. B.:

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases} + CaO = CaCO^3 + C^6H^5.CH^3$$
Methylbenzoësäure Methylbenzol

Die Dialkylbenzole lassen sich aus den Monobromsubstitutionsproducten der Monalkylbenzole oder aus Dibrombenzol in derselben Weise darstellen wie die Monalkylbenzole aus Monobrombenzol, z. B.:

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\Br\end{cases} + CH^3Br + 2\,Na = 2\,NaBr + C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$
Brommethylbenzol Brommethyl Dimethylbenzol

$$C^6H^4Br^2 + 2\,C^2H^5Br + 4\,Na = 4\,NaBr + C^6H^4(C^2H^5)^2$$
Dibrombenzol Bromäthyl Diäthylbenzol

In analoger Weise sind auch die Tri- und Tetraalkylbenzole darstellbar. Die Einführung eines oder mehrerer Alkoholradicale in den Benzolkern gelingt auch beim Kochen von Benzol mit Alkylhaloiden bei Gegenwart von etwas Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid. Vermuthlich entstehen hierbei zunächst metallhaltige Verbindungen des Benzols, vielleicht $C^6H^5.Al^2Cl^5$ und $C^6H^5.ZnCl$, die alsdann ihrerseits auf die Alkylhaloide einwirken, z. B.:

$$C^6H^5.Al^2Cl^5 + C^2H^5Cl = C^6H^5.C^2H^5 + Al^2Cl^6.$$

Meist bleibt hierbei die Substitution bei dem Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Alkyl nicht stehen, sondern es findet gleichzeitig auch die Bildung von Di- und mehrfach substituirten Benzolen statt.

Die Alkylbenzole bilden, mit Ausnahme weniger fester Körper, farblose, leicht bewegliche, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten von eigenartigem Geruche. In Wasser sind sie unlöslich, löslich dagegen in absolutem Alkohol und in Aether.

Die Monalkylbenzole liefern bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäurelösung sämmtlich Benzoësäure: $C^6H^5—CO.OH$, indem die von dem betreffenden Alkoholradicale gebildete Seitenkette in Carboxyl: $CO.OH$, verwandelt wird, z. B.:

$$C^6H^5.CH^3 + 3\,O = H^2O + C^6H^5—CO.OH$$
Methylbenzol Benzoësäure

$$C^6H^5.C^3H^7 + 9\,O = 3\,H^2O + 2\,CO^2 + C^6H^5—CO.OH$$
Propylbenzol Benzoësäure

Tritt somit Benzoësäure als Oxydationsproduct eines Alkylbenzols auf, so wird hierdurch der Beweis geliefert, dass in demselben nur eine Seitenkette vorhanden ist.

Die Dialkylbenzole werden durch verdünnte Salpetersäure zunächst zu Alkylbenzoësäuren oxydirt, wogegen Chromsäure und andere energische Oxydationsmittel aus den Meta- (1, 3) Verbindungen Isophtalsäure, aus den Para- (1, 4) Verbindungen Terephtalsäure erzeugen, während die Ortho- (1, 2) Verbindungen zunächst Ortho- (1, 2) Phtalsäure bilden, die jedoch allmälig bei weiterer Oxydation meist vollständig zerstört wird, z. B.:

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} + 3O = H^2O + C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$$

Dimethylbenzol — Methylbenzoësäure

$$C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases} + 12O = 4H^2O + 2CO^2 + C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$$

Diäthylbenzol — Phtalsäure

Die Trialkylbenzole liefern bei der Oxydation zunächst Dialkylbenzoësäuren, bei weiterer Oxydation Alkylphtalsäuren und schliesslich Benzoltricarbonsäuren. Es lässt sich mithin auch bei den Di- und Trialkylbenzolen von der Natur der Oxydationsproducte ein Rückschluss ziehen auf die Anzahl der im Benzolkern befindlichen Seitenketten.

Von den Homologen des Benzols sind bis jetzt bekannt die Kohlenwasserstoffe:

C^7H^8
C^8H^{10}
C^9H^{12}
$C^{10}H^{14}$
$C^{11}H^{16}$
$C^{12}H^{18}$

Kohlenwasserstoff C^7H^8.

Von der Formel C^7H^8 existirt nur ein Kohlenwasserstoff, das Methylbenzol oder Toluol: $C^6H^5.CH^3$.

Toluol: $C^6H^5.CH^3$ (Methylbenzol), findet sich im Steinkohlentheer und im Steinöle von Burmah in Hinterindien. Es entsteht bei der trocknen Destillation des Tolubalsams, des Drachenblutes, des Holzes etc.; bei der Destillation der Toluylsäure: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$, mit Aetzkalk, sowie bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Brombenzol und Brommethyl (s. oben). Dargestellt wird es gewöhnlich durch wiederholte Fractionirung des leichten Steinkohlentheeröls.

Das Toluol ist eine farblose, leicht bewegliche, dem Benzol sehr ähnliche Flüssigkeit von 0,882 specif. Gewichte bei 0°, welche bei 111° siedet. Es erstarrt noch nicht bei — 20° C. Bei der Oxydation liefert es Benzoësäure, bei der Reduction durch Jodwasserstoff (bei 280° C.) Hexahydrotoluol: C^7H^{14}. Letzteres findet sich im kaukasischen Steinöle als eine farblose, gegen 97° C. siedende Flüssigkeit.

Kohlenwasserstoffe C^8H^{10}.

Von den Kohlenwasserstoffen: C^8H^{10}, existiren vier Isomere, nämlich drei Dimethylbenzole: $C^6H^4(CH^3)^2$, und ein Aethylbenzol: $C^6H^5.C^2H^5$.

Die drei isomeren Dimethylbenzole oder Xylole finden sich in dem bei 136 bis 140° C. siedenden Antheile des Steinkohlentheeröls (Orthoxylol 10 Proc., Metaxylol 70 Proc. und Paroxylol 20 Proc.), sowie in dem Erdöle von Burmah.

Wegen der geringen Unterschiede in den Siedepunkten sind die drei Xylole aus dem Steinkohlentheeröle nicht durch fractionirte Destillation rein darstellbar. Zu ihrer Reindarstellung dienen die im Vorstehenden angegebenen allgemeinen Bildungsweisen. Das Ortho- (1, 2) Xylol siedet bei 140 bis 141° C.; das Meta- (1, 3) Xylol bei 137° C. und das Para- (1, 4) Xylol bei 136 bis 137° C. Letztere Verbindung erstarrt in der Kälte zu monoklinen, bei 15° C. schmelzenden Tafeln.

Aethylbenzol: $C^6H^5.C^2H^5$, ist bisher nur künstlich aus Brombenzol, Bromäthyl und Natrium als eine farblose, bei 134° C. siedende Flüssigkeit dargestellt.

Kohlenwasserstoffe C^9H^{12}.

Von der Formel C^9H^{12} existiren acht Isomere:

$C^6H^3(CH^3)^3$	$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases}$	$C^6H^5.C^3H^7$
Trimethylbenzole	Methyl-Aethylbenzole	Propylbenzole
(3 Isomere)	(3 Isomere)	(2 Isomere)

Mesitylen: $C^6H^3(CH^3)^3$, symmetrisches (1, 3, 5) Trimethylbenzol, findet sich im Steinkohlentheeröl. Es wird gebildet bei der Destillation gleicher Volume Aceton und concentrirter Schwefelsäure (s. S. 231 und S. 665), sowie einer Lösung von Allylen in Schwefelsäure. Dasselbe ist eine farblose, bei 163° C. siedende Flüssigkeit.

Pseudocumol: $C^6H^3(CH^3)^3$, unsymmetrisches (1, 3, 4) Trimethylbenzol, kommt ebenfalls im Steinkohlentheeröle vor. Es siedet bei 166° C.

Das dritte Trimethylbenzol: $C^6H^3(CH^3)^3$ (1, 2, 3), ist bis jetzt nicht bekannt.

Die Methyl-Aethylbenzole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases}$, sind nur durch Synthese darstellbar. Die Meta- (1, 3) Verbindung siedet gegen 159° C.; die Para- (1, 4) Verbindung bei 161 bis 162° C. Die Orthoverbindung ist nicht bekannt.

Das Normal-Propylbenzol: $C^6H^5.C^3H^7$, synthetisch aus Brombenzol, Propylbromid und Natrium dargestellt, siedet bei 157° C. Das Isopropylbenzol: $C^6H^5.C^3H^7$, gewöhnlich Cumol genannt, findet sich im amerikanischen Petroleum (0,2 Proc.); es wird als eine bei 151° C. siedende Flüssigkeit erhalten bei der Destillation von Cuminsäure mit Aetzkalk, sowie bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Isopropyljodid.

Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{14}$.

Von den zahlreichen der Theorie nach möglichen Kohlenwasserstoffen $C^{10}H^{14}$ sind folgende bekannt:

Durol: $C^6H^2(CH^3)^4$ (1, 2, 4, 5), Tetramethylbenzol, ist ein krystallinischer, bei 80° C. schmelzender Körper. Ein hiermit isomeres, flüssiges Tetramethylbenzol siedet bei 192 bis 194°.

Aethyl-Dimethylbenzol: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{cases}$ (1, 3, 5), siedet bei 180 bis 182°; **Diäthylbenzol**: $C^6H^4(C^2H^5)^2$ (1, 4), bei 179° C.

Ortho-Methyl-Propylbenzol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 2), Ortho-Cymol, siedet bei 181 bis 182° C.; **Meta-Methyl-Propylbenzol**: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 3), Meta-Cymol, bei 176 bis 177,5° C.

Para-Methyl-Propylbenzol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 4).

Syn.: Para-Cymol, Cymen, Thymylwasserstoff, Propyltoluol.

Das Para-Cymol, gewöhnlich schlechtweg Cymol genannt, findet sich in einigen ätherischen Oelen, z. B. im römischen Kümmelöle (Oel von *Cuminum cyminum*), in dem Oele der Samen von *Cicuta virosa*, von *Thymus vulgaris*, von *Ptychotis ajowan*, von *Eucalyptus globulus*, von *Myristica moschata*, im Wurmsamenöle etc.

Es wird gebildet bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Natriumamalgam auf Thymol und auf Carvacrol; durch Destillation von 2 Thln. Campher mit 1 Thl. Phosphorpentasulfid, oder auch von Campher mit Chlorzink oder mit Phosphorsäureanhydrid; durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder von Jod auf Terpentinöl und auf andere Terpene; durch Kochen von Cuminol: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\COH\end{cases}$, mit Zinkstaub — hierbei findet eine Umlagerung von Isopropyl zu Normalpropyl statt —; durch Erhitzen von Parabromtoluol: $C^6H^4Br.CH^3$, und Propylbromid mit Natrium etc.

Das Cymol bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 175 bis 176° siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,8678 bei 12° C. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht es in Paratoluylsäure und Terephtalsäure über. Concentrirte Schwefelsäure führt es beim Erwärmen in eine Cymolsulfosäure: $C^{10}H^{13}.SO^3H$, über, deren Baryumsalz: $(C^{10}H^{13}.SO^3)^2Ba + 3H^2O$, in glänzenden, schwer löslichen Blättchen krystallisirt.

Das **Meta-Methyl-Isopropylbenzol**: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 3), findet sich als eine bei 171 bis 175° C. siedende Flüssigkeit in den Producten der trocknen Destillation des Fichtenharzes. Das **Para-Methyl-Isopropylbenzol**: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 4), (aus 1, 4—$C^6H^4Br.C^3H^7$, CH^3J und Na dargestellt) siedet bei 171 bis 172° C.

Normal-Butylbenzol: $C^6H^5.C^4H^9$, siedet bei 180° C.; Isobutylbenzol: $C^6H^5.C^4H^9$, bei 167° C. Sie entstehen durch Einwirkung von Natrium auf C^6H^5Br und Butyl-, bezüglich Isobutylbromid.

Die Kohlenwasserstoffe $C^{11}H^{16}$ und $C^{12}H^{18}$ sind bis jetzt wenig untersucht. Pentamethylbenzol $C^6H(CH^3)^5$, schmilzt bei 50° C., Hexamethylbenzol: $C^6(CH^3)^6$, bei 163 bis 164° C. Beide entstehen durch Einwirkung von Al^2Cl^6 auf $C^6H^5.CH^3$ und CH^3Cl.

b. Halogenderivate des Benzols und seiner Homologen.

Sowohl in dem Benzol, als auch in seinen Homologen können durch directe Einwirkung von Chlor oder Brom ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogenatome ersetzt werden. Die substituirende Einwirkung des Chlors wird wesentlich gefördert durch die Gegenwart von etwas Jod oder von Molybdänpentachlorid. Letztere Körper dienen als Ueberträger des Chlors, indem sie sich damit zu Verbindungen vereinigen, welche sehr leicht einen Theil ihres Chlorgehaltes wieder abgeben. Jodsubstitutionsproducte des Benzols entstehen nur dann durch directe Einwirkung, wenn Benzol mit Jod und Jodsäure erhitzt wird:

$$5C^6H^6 + 4J + HJO^3 = 5C^6H^5J + 3H^2O.$$

Die Halogensubstitutionsproducte des Benzols, ebenso wie die seiner Homologen, in denen Wasserstoffatome am Benzolkern durch Halogen ersetzt sind, zeichnen sich durch eine grosse Beständigkeit gegen Kalilauge und Silberoxyd aus, indem selbst in der Kochhitze durch letztere Verbindungen kein Austausch der Halogenatome gegen OH bewirkt wird — Unterschied von den Halogensubstitutionsproducten der Ethane —.

Wirken Chlor und Brom auf Alkylbenzole ein, so findet in der Kälte nur eine Substitution am Benzolkern statt, wogegen in der Wärme (bei Siedetemperatur des betreffenden Kohlenwasserstoffs) nur eine Substitution in der Seitenkette bewirkt wird, z. B:

(kalt) $C^6H^5.CH^3 + 2Cl = C^6H^4Cl.CH^3 + HCl$

(heiss) $C^6H^5.CH^3 + 2Cl = C^6H^5.CH^2Cl + HCl.$

Die in der Seitenkette eingetretenen Halogenatome zeigen gegen Kalilauge das gleiche Verhalten wie die halogenisirten Fettkörper, d. h. sie werden direct gegen OH ausgetauscht, z. B.:

$$C^6H^5.CH^2Cl + KOH = C^6H^5.CH^2.OH + KCl.$$

Zur Darstellung von Halogenderivaten des Benzols und seiner Homologen dienen ferner folgende allgemeine Bildungsweisen:

1) Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Hydroxylverbindungen der betreffenden Kohlenwasserstoffe, die Phenole, z. B.:

$$C^6H^5.OH + PCl^5 = C^6H^5Cl + POCl^3 + HCl$$
$$C^6H^4Cl.OH + PCl^5 = C^6H^4Cl^2 + POCl^3 + HCl.$$

2) Destillation der Platindoppelchloride oder der Platindoppelbromide der Diazoverbindungen (s. dort) mit Soda, z. B.:

$$(C^6H^5N^2)^2PtCl^6 = 2C^6H^5Cl + Pt + 4N + 4Cl.$$

Diazobenzolplatinchlorid — Chlorbenzol

Die entsprechenden Jodsubstitutionsproducte entstehen bereits beim Kochen der schwefelsauren Salze der Diazoverbindungen mit Jodwasserstoffsäure, z. B.:

$C^6H^5.N^2.HSO^4 + HJ = N^2 + H^2SO^4 + C^6H^5J$
Schwefelsaures Diazobenzol — Jodbenzol

In ähnlicher Weise liefern die halogensubstituirten Diazoverbindungen Dihalogensubstitutionsproducte, z. B. Diazochlorbenzol: $C^6H^4Cl.N^2$, das Dichlorbenzol: $C^6H^4Cl^2$ etc.

3) Ueberführung halogensubstituirter Nitro- oder Amidoverbindungen in Diazoverbindungen und Ersetzen der Diazogruppe: N^2, durch Wasserstoff — Kochen mit absolutem Alkohol —, z. B.:

$C^6H^3Br^2.N^2.HSO^4 + C^2H^5.OH = N^2 + H^2SO^4 + C^2H^4O + C^6H^4Br^2$
Schwefels. Diazodibrombenzol — Aldehyd — Dibrombenzol

4) Erhitzen von halogensubstituirten Benzoësäuren mit Aetzkalk, z. B.:

$C^6H^4Cl—CO.OH + CaO = CaCO^3 + C^6H^5Cl$
Chlorbenzoësäure — Chlorbenzol

Chlorbenzol: C^6H^5Cl, Phenylchlorür, bereitet durch Einwirkung von Chlor auf kaltes, jodhaltiges Benzol oder von PCl^5 auf Phenol: $C^6H^5.OH$, ist eine farblose, bei 132° C. siedende Flüssigkeit. Brombenzol: C^6H^5Br, Phenylbromür, siedet bei 154° C.; Jodbenzol: C^6H^5J, Phenyljodür, bei 185° C.

Ortho-Dichlorbenzol: $C^6H^4Cl^2$, entsteht neben viel Para-Dichlorbenzol beim Chloriren von jodhaltigem Benzol; es siedet bei 179° C. Meta-Dichlorbenzol: $C^6H^4Cl^2$, aus 1, 3-Chloranilin: $C^6H^4Cl.NH^2$, bereitet, siedet bei 172° C. Para-Dichlorbenzol: $C^6H^4Cl^2$, bildet monokline, bei 56° schmelzende Nadeln. Ortho-Dibrombenzol: $C^6H^4Br^2$, siedet bei 224° C.; Meta-Dibrombenzol: $C^6H^4Br^2$, bei 219° C.; Para-Dibrombenzol: $C^6H^4Br^2$, schmilzt bei 89° C. und siedet bei 218 bis 219° C.

Trichlorbenzol: $C^6H^3Cl^3$ (1, 3, 5), durch Erhitzen von $C^6H^6Cl^6$ erhalten, bildet farblose, bei 63,5° schmelzende Nadeln. Hexachlorbenzol: C^6Cl^6, Julin'scher Chlorkohlenstoff, erhalten durch lang anhaltende Einwirkung von Chlor auf Benzol, oder durch Leiten der Dämpfe von Chloroform oder C^2Cl^4 durch glühende Röhren, bildet farblose, bei 222 bis 226° C. schmelzende Prismen.

Benzolhexachlorid: $C^6H^6Cl^6$, entsteht neben den nicht isolirten Verbindungen $C^6H^6Cl^2$, $C^6H^6Cl^4$ und neben Substitutionsproducten des Benzols, wenn Chlor auf siedendes Benzol einwirkt oder wenn Benzol in einer Atmosphäre von überschüssigem Chlorgase dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Es bildet glänzende, bei 157° C. schmelzende Krystalle.

Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf jodhaltiges Toluol: $C^6H^5.CH^3$, entsteht in der Kälte hauptsächlich das Parahalogensubstitutionsproduct neben einer geringen Menge der entsprechenden Orthoverbindung, wogegen in der Siedehitze, wie bereits S. 677 erwähnt, nur eine Substitution in der als Seitenkette vorhandenen Methylgruppe stattfindet. Im reinen Zustande werden die wirklich aromatischen Halogentoluole aus den entsprechenden Amidotoluolen: $C^7H^7.NH^2$, erhalten, indem man die NH^2-Gruppe mittelst der Diazoverbindung durch Halogene ersetzt (s. S. 677 u. 678):

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
$C^6H^4Cl.CH^3$ Monochlortoluol	Ortho-	Flüssig	156° C.
	Meta-	Flüssig	151° C.
	Para-	+ 6,5°	160° C.
$C^6H^4Br.CH^3$ Monobromtoluol	Ortho-	Flüssig	182° C.
	Meta-	Flüssig	183° C.
	Para-	28,5°	185° C.

Benzylchlorid: $C^6H^5.CH^2Cl$, erhalten durch Chlorirung von siedendem Toluol, ist eine farblose, bei 176° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe heftig zu Thränen reizen. Benzylbromid: $C^6H^5.CH^2Br$, siedet bei 200 C.

Benzalchlorid: $C^6H^5.CHCl^2$, entsteht bei anhaltendem Chloriren von siedendem Toluol und durch Einwirkung von PCl^5 auf Benzaldehyd: $C^6H^5.COH$. Es ist eine farblose, stechend riechende, bei 206° siedende Flüssigkeit. Benzalbromid: $C^6H^5.CHBr^2$, ist nicht unzersetzt flüchtig.

Benzotrichlorid: $C^6H^5.CCl^3$, wird beim Erhitzen von Benzoylchlorid: $C^6H^5.COCl$ mit PCl^5, sowie bei lang anhaltender Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol gebildet. Es ist eine bei 213 bis 215° siedende Flüssigkeit.

Die mehrfach-halogensubstituirten Toluole, ebenso wie die Halogenabkömmlinge der übrigen Homologen des Benzols sind bisher nur wenig untersucht.

c. Nitroderivate.

Wie bereits S. 666 erwähnt, ist es für die aromatischen Körper in hohem Grade charakteristisch, dass sie bei der Einwirkung von Salpetersäure sehr leicht in Nitroverbindungen übergehen. Es findet hierbei am Benzolkern, nicht dagegen in den der Fettkörpergruppe angehörenden Seitenketten, unter Austritt von Wasser, Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe: NO^2, derartig statt, dass der Stickstoff derselben direct an Kohlenstoff gebunden wird, z. B.:

$$C^6H^6 + HNO^3 = C^6H^5.NO^2 + H^2O$$
$$C^6H^5.CH^3 + HNO^3 = C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NO^2\end{cases} + H^2O$$

Zur Darstellung dieser Nitroverbindungen trägt man die betreffende Substanz in concentrirte oder rauchende Salpetersäure ein und scheidet das gebildete Nitroproduct durch Zusatz von Wasser aus der erzielten Lösung ab. Die Natur des gebildeten Nitroproductes, bezüglich die Zahl der in die ursprüngliche Verbindung eintretenden Nitrogruppen, hängt ab von der Concentration der angewendeten Salpetersäure, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur, welche während derselben obwaltet.

Die aromatischen Nitroverbindungen bilden zum Theil feste, zum Theil flüssige, meist schwach gelb gefärbte, in Wasser unlösliche Körper, welche bei raschem Erhitzen bisweilen lebhaft verpuffen. Beim Uebergiessen mit Ammoniak wird ihre Färbung eine dunklere.

Durch Reductionsmittel werden die Nitrokörper leicht verändert und hierdurch je nach den obwaltenden Bedingungen in Azooxy-, Azo-, Hydrazo- und Amidoverbindungen verwandelt (s. dort).

Nitrobenzol: $C^6H^5.NO^2$.

Syn.: Nitrobenzolum, *Oleum mirbani*, Nitrobenzid, *Essence de Mirbane.*

Geschichtliches. Das Nitrobenzol wurde von Mitscherlich im Jahre 1834 entdeckt.

Es bildet sich bei der Einwirkung von sehr starker, kalter Salpetersäure auf Benzol:

$$C^6H^6 + HNO^3 = C^6H^5.NO^2 + H^2O.$$

Darstellung. Im Kleinen wird das Nitrobenzol leicht erhalten durch langsames Eintragen von Benzol in rauchende, abgekühlte Salpetersäure, so lange noch Lösung stattfindet. Nach einigem Stehen ist alsdann das gebildete Nitrobenzol durch Verdünnen mit Wasser abzuscheiden, mit Wasser und verdünnter Sodalösung zu waschen und hierauf nach dem Entwässern durch directe Destillation oder durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen.

Im Grossen wird das Nitrobenzol folgendermaassen bereitet: Zu 100 Thln. Benzol, die sich in einem gusseisernen mit Rührwerk versehenen Cylinder befinden, lässt man unter beständigem Umrühren und unter sorgfältiger Abkühlung allmälig ein Gemisch aus 130 Thln. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht und 200 Thln. Schwefelsäure von 1,84 specif. Gewicht zufliessen. Gegen Ende der Operation unterstützt man die Reaction durch eine mässige, sich von selbst durch Abstellung des Kühlwassers einstellende Erwärmung. Nach dem Erkalten trennt man das Nitrobenzol von der darunter befindlichen Schwefelsäure, wäscht es mit Wasser und mit Sodalösung und reinigt es wie oben erörtert.

Eigenschaften. Das Nitrobenzol ist eine schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende, giftig wirkende Flüssigkeit von bittermandelölartigem Geruche. Es siedet bei 205° C.; bei + 3° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Bei 0° hat es das specif. Gewicht 1,2, bei 15° C. 1,186. In Wasser ist es nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether.

Anwendung. Das Nitrobenzol findet wegen seines bittermandelölartigen Geruches Anwendung zu Parfümeriezwecken — unächtes Bittermandelöl, Mirbanessenz —, sowie gemengt mit Nitrotoluol zur Darstellung des Anilinöles.

Nachweis des Nitrobenzols. Die Anwesenheit des Nitrobenzols in einem Untersuchungsobjecte macht sich zunächst durch den charakteristischen, bittermandelölartigen Geruch desselben bemerkbar. Zum weiteren Nachweise extrahire man das Untersuchungsobject mit Aether oder Chloroform, lasse die bezüglichen Auszüge verdunsten und führe das in öligen Tropfen zurückbleibende Nitrobenzol zur weiteren Charakterisirung in Anilin über (vergl. S. 537 und s. Benzaldehyd).

Dinitrobenzole: $C^6H^4(NO^2)^2$, werden gebildet beim Eintragen von Benzol in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure (1 Vol.) mit concentrirter Schwefelsäure (1 Vol.), und Aufkochen des Reactionsproductes.

Orthodinitrobenzol (1, 2) bildet farblose, bei 117 bis 118⁰ schmelzende Nadeln; Metadinitrobenzol (1, 3) farblose, bei 89,8⁰ schmelzende Nadeln und Paradinitrobenzol (1, 4) farblose, bei 172⁰ schmelzende Nadeln.

Trinitrobenzol: $C^6H^3(NO^2)^3$, wird aus Metadinitrobenzol durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure gebildet. Es krystallisirt in weissen, bei 121 bis 122⁰ C. schmelzenden Blättchen.

Nitrotoluole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NO^2\end{cases}$. Von den drei isomeren Nitrotoluolen entstehen das Ortho- und das Paranitrotoluol bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Toluol; Metanitrotoluol wird hierbei kaum gebildet. Orthonitrotoluol ist eine bei 223⁰ C. siedende Flüssigkeit; Metanitrotoluol, erhalten durch Ueberführung von Nitrotoluidin in die Diazoverbindung und Zersetzen der letzteren durch Alkohol (s. S. 678), ist eine krystallinische, bei 16⁰ C. schmelzende und bei 230⁰ C. siedende Masse; Paranitrotoluol bildet farblose, bei 54⁰ C. schmelzende Prismen. Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure werden die drei Nitrotoluole in zwei isomere Dinitrotoluole: $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\(NO^2)^2\end{cases}$, übergeführt.

Aehnlich wie das Benzol und das Toluol können auch die übrigen Homologen des Benzols durch directe Einwirkung von Salpetersäure in Nitroverbindungen verwandelt werden. Auch die Halogenderivate des Benzols und seiner Homologen liefern unter den gleichen Bedingungen halogensubstituirte Nitroverbindungen, wogegen bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Nitrokörper die Nitrogruppe meist eliminirt wird.

d. Amidoderivate.

Die aromatischen Amidoverbindungen leiten sich von dem Benzol und seinen Homologen durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome am Benzolkerne durch die Amidgruppe: NH^2, ab, z. B.:

$C^6H^5.NH^2$	$C^6H^4(NH^2)^2$	$C^6H^3(NH^2)^3$
Amidobenzol	Diamidobenzol	Triamidobenzol

Je nach der Zahl der vorhandenen NH^2-Gruppen unterscheidet man, entsprechend den Aminbasen der Fettkörperclasse (s. S. 524), zwischen Monaminen, Diaminen und Triaminen.

Die aromatischen Amidoverbindungen besitzen basische Eigenschaften. Mit Säuren vereinigen sie sich, ebenso wie die Alkylamine (s. S. 525), ohne Austritt von Wasser zu Salzen, aus denen die freien Basen durch Aetzalkalien wieder abgeschieden werden. Im Vergleiche mit den Alkylaminen sind die aromatischen Amidoverbindungen jedoch nur schwache Basen, deren basischer Charakter durch Eintritt von Halogenen oder von elektronegativen Gruppen (NO^2; OH etc.) noch abgeschwächt oder ganz aufgehoben wird. Dieselben werden gebildet durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen durch Schwefelwasser-

stoff, Schwefelammonium, Zink oder Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure etc., indem hierbei die Nitrogruppe: NO^2, in die Amidgruppe: NH^2, übergeführt wird, z. B.:

$$C^6H^5.NO^2 + 6H = C^6H^5.NH^2 + 2H^2O.$$

I. Monamine.

Die aromatischen Monamine lassen sich auch auffassen als Ammoniak: NH^3, in dem Wasserstoff durch aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt ist. Je nachdem in dem Ammoniak ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch einwerthige aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, unterscheidet man, ähnlich wie bei den Aminbasen der Fettkörpergruppe, zwischen primären, secundären und tertiären Monaminen, z. B.:

$$\underbrace{\underset{\text{primäres}}{C^6H^5.NH^2} \qquad \underset{\text{secundäres}}{(C^6H^5)^2NH} \qquad \underset{\text{tertiäres}}{(C^6H^5)^3N}}_{\text{Monamin.}}$$

Der basische Charakter der Monamine erleidet eine Abschwächung mit der Zahl der vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffreste, so dass die secundären Verbindungen nur noch sehr schwache, die tertiären Verbindungen fast gar keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Salpetrige Säure führt in der Kälte die primären Monamine in Diazoverbindungen über, die jedoch bei längerer Berührung mit Wasser oder beim Erwärmen damit unter Entwickelung von Stickstoff sich in Phenole verwandeln, z. B.:

$$\underset{\text{Salpetersaures Anilin}}{C^6H^5.NH^2, HNO^3} + HNO^2 = 2H^2O + \underset{\text{Salpeters. Diazobenzol}}{C^6H^5.N^2.NO^3}$$

$$\underset{\text{Salpeters. Diazobenzol}}{C^6H^5.N^2.NO^3} + H^2O = N^2 + HNO^3 + \underset{\text{Phenol}}{C^6H^5.OH}$$

Die secundären Monamine werden durch salpetrige Säure meist in Nitrosamine verwandelt, indem das Wasserstoffatom der NH-Gruppe durch NO ersetzt wird, z. B.:

$$\underset{\text{Diphenylamin}}{(C^6H^5)^2NH} + HNO^2 = H^2O + \underset{\text{Diphenylnitrosamin}}{(C^6H^5)^2N.NO}$$

Wirkt salpetrige Säure auf tertiäre Monamine ein, so findet meist am Benzolkerne Ersatz eines Wasserstoffatomes durch die Nitrosogruppe: NO, statt, z. B.:

$$\underset{\text{Dimethylanilin}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}N} + HNO^2 = H^2O + \underset{\text{Nitrosodimethylanilin}}{\left.\begin{matrix}C^6H^4(NO)\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}N}$$

Amidobenzol: $C^6H^5.NH^2$.

(C: 77,42; H: 7,53; N: 15,05.)

Syn.: *Anilinum*, Anilin, Phenylamin.

Geschichtliches. Das Anilin ist zuerst von Unverdorben als „Krystallin“ (1826) durch trockne Destillation des Indigo dargestellt. Im Jahre 1834 fand es alsdann Runge als „Kyanol“ im Steinkohlentheer auf. Der Name „Anilin“, von „*anil*“ der portugiesischen Bezeichnung für Indigo, wurde von Fritsche (1840) der Base beigelegt, die durch Destillation von Indigo mit Aetzkali resultirt. Künstlich wurde es zuerst unter dem Namen „Benzidam“ von Zinin (1842) durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrobenzol bereitet. Die Identität dieser auf so verschiedene Weise dargestellten Verbindungen lehrte (1843) A. W. Hofmann kennen, der dieselben unter dem gemeinsamen Namen „Phenylamin“, abgeleitet von Phenyl: C^6H^5, zusammenfasste.

Das Anilin findet sich unter den Producten der trocknen Destillation zahlreicher stickstoffhaltiger Körper, so z. B. der Steinkohlen, der Knochen, des Indigos etc. Dargestellt wird dasselbe ausschliesslich durch Reduction von Nitrobenzol mittelst Zink, Zinn oder Eisen und Salzsäure, oder mittelst Eisen und Essigsäure.

Darstellung. Die Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin:

$$C^6H^5.NO^2 + 6H = C^6H^5.NH^2 + 2H^2O,$$

geschah früher im Grossen fast ausschliesslich durch Eisen und Essigsäure. Zu diesem Zwecke wurde das Nitrobenzol mit Essigsäure in gusseisernen Gefässen gemischt und alsdann allmälig Eisen in Gestalt von Dreh- oder Feilspänen eingetragen. Gegenwärtig pflegt man die Essigsäure durch die billigere Salzsäure zu ersetzen, indem man in gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Cylindern 100 Thle. Nitrobenzol mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Wasser übergiesst und in das Gemisch allmälig 100 Thle. Eisenfeile und 5 bis 10 Thle. roher Salzsäure einträgt. Diese verhältnissmässig geringe Menge Salzsäure ist *in praxi* zur Vollendung der Reduction vollständig ausreichend, da das zunächst gebildete Eisenchlorür sich mit dem gleichzeitig entstandenen Anilin im Grossbetriebe zu Eisenoxyduloxyd und salzsaurem Anilin umsetzt, welches dann auf eine neue Menge Eisen einwirkt. Ist die Reduction vollendet, so fügt man Calciumhydroxyd zu und destillirt das gebildete Anilin mittelst eines Dampfstromes ab.

Eigenschaften. Das Anilin ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruche und von aromatisch-brennendem Geschmacke. Es siedet bei 184,5° C. und besitzt bei 16° C. ein specif. Gewicht von 1,020. Im ganz reinen Zustande erstarrt es in der Kälte zu einer bei —8° C. schmelzenden, krystallinischen Masse. Sein Dampf brennt mit leuchtender, russender Flamme. Von Wasser wird es nur in geringer Menge gelöst, dagegen löst es sich in jedem Verhältnisse

in Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Die wässerige Anilinlösung besitzt nur eine ausserordentlich schwache alkalische Reaction, die nicht durch Lackmus- und durch Curcumapapier, wohl aber durch den violetten Farbstoff der Blumenblätter der Dahlien, der hierdurch grün gefärbt wird, nachweisbar ist.

Der Luft ausgesetzt, färbt sich das Anilin in Folge einer theilweisen Verharzung gelb, roth und endlich braun. Mit Säuren verbindet sich das Anilin zu den gut krystallisirenden, in Wasser und in Alkohol löslichen Anilin- oder Phenylammoniumsalzen. Dieselben sind im reinen Zustande meist ungefärbt; beim Liegen an der Luft, namentlich in feuchtem Zustande, nehmen sie leicht eine röthliche oder eine violette Färbung an.

Das salzsaure Anilin: $C^6H^5.NH^2, HCl$, das bromwasserstoffsaure Anilin: $C^6H^5.NH^2, HBr$, und das salpetersaure Anilin: $C^6H^5.NH^2, HNO^3$, bilden leicht lösliche, sublimirbare Nadeln. Das schwefelsaure Anilin: $(C^6H^5.NH^2)^2, H^2SO^4$, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Essigsaures Anilin: $C^6H^5.NH^2, C^2H^4O^2$, ist nicht krystallisirbar; das oxalsaure Anilin: $(C^6H^5.NH^2)^2 C^2H^2O^4$, bildet glänzende, in Wasser nicht gerade leicht lösliche Prismen.

Erkennung. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Anilins oder zu der neutralen oder schwach alkalischen Lösung eines seiner Salze wässerige Chlorkalklösung oder besser noch unterchlorigsaure Natriumlösung, so tritt eine purpurviolette Färbung ein, die nach und nach in ein schmutziges Roth übergeht. Aetzalkalien verändern diese Purpurfärbung nicht, Säuren dagegen wandeln sie in Roth um. Wässerige Chromsäurelösung bildet mit Anilin und dessen Salzen, je nach der Concentration ihrer Lösung einen grünen, blauen oder blauschwarzen Niederschlag. Wird ferner Anilin oder ein Anilinsalz auf einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, so entsteht auf Zusatz von etwas Kaliumbichromatlösung eine intensive, aber bald verschwindende Blaufärbung. Kocht man eine verdünnte, mit Schwefelsäure angesäuerte Anilin- oder Anilinsalzlösung nach Zusatz einer sehr kleinen Menge verdünnter Kaliumbichromatlösung, so tritt eine violette Färbung ein. Mit etwas überschüssiger Salpetersäure verdampft, hinterlässt das Anilin und seine Salze einen roth gefärbten Rückstand.

Die wässerige Lösung der Anilinsalze färbt Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb. Man benutzt diese Reaction, um die Holzfaser im Papier etc. nachzuweisen.

Anwendung. Das Anilin dient im Vereine mit Toluidin zur Darstellung der Anilinfarbstoffe.

Umwandlungsproducte des Anilins.

Von den zahlreichen Umwandlungen, welche das Anilin unter dem Einflusse verschiedener Agentien erleidet, mögen in Nachstehendem einige der wichtigsten Erwähnung finden.

Rauchende Schwefelsäure (2 Thle.) führt das Anilin (1 Thl.) in die in Wasser schwer lösliche, in rhombischen Tafeln krystallisirende Sulfanilsäure: $C^6H^4\begin{cases}NH^2\\SO^3H\end{cases} + H^2O$ (1, 4 Amidobenzolsulfosäure), über. Starke Salpetersäure zersetzt das Anilin unter Entwickelung rother Dämpfe und Bildung von Trinitrophenol und anderen Verbindungen. Nitroaniline: $C^6H^4\begin{cases}NO^2\\NH^2\end{cases}$, werden hierbei nicht gebildet.

Letztere Verbindungen entstehen dagegen durch Nitriren von Acetanilid (s. unten), sowie durch Zufügen einer berechneten Menge rauchender Salpetersäure zu einer Lösung von Anilinsulfat in viel concentrirter Schwefelsäure. Salpetrige Säure verwandelt das Anilin je nach den Versuchsbedingungen in Phenol, bezüglich in Diazobenzol (s. dort).

Chlor und Brom führen das Anilin, beim Einleiten in die wässerige Lösung des salzsauren Salzes, in Trichloranilin: $C^6H^2Cl^3.NH^2$, bezüglich Tribromanilin: $C^6H^2Br^3.NH^2$, über, welche beide in farblosen, bei 77,5°, beziehungsweise 117° schmelzenden Nadeln krystallisiren.

Die Jod- und Bromverbindungen einwerthiger Alkoholradicale (Alkyle) verbinden sich mit dem Anilin, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu Salzen alkylsubstituirter Aniline, indem der Wasserstoff der NH^2-Gruppe theilweise oder ganz durch Alkyle ersetzt wird, z. B.:

$$C^6H^5.NH^2 + CH^3J = C^6H^5.NH(CH^3),HJ.$$

Scheidet man aus den Salzen der zunächst gebildeten secundären Monamine, der Phenylalkylamine durch Kalihydrat die freie Base ab, so kann letztere alsdann durch erneute Einwirkung von Jod- oder Bromalkyl leicht in eine tertiäre, in ein Dialkylphenylamin, verwandelt werden, z. B.:

$$C^6H^5.NHCH^3 + CH^3J = C^6H^5.N(CH^3)^2,HJ.$$

Diese Dialkylphenylamine vereinigen sich, ebenso wie die tertiären Alkylamine (s. S. 525), mit Jodalkylen zu Trialkylphenylammoniumjodüren, aus welchen durch feuchtes Silberoxyd Trialkylphenylammoniumbasen abgeschieden werden, z. B.:

$$C^6H^5.N(CH^3)^2 + CH^3J = C^6H^5(CH^3)^3NJ$$

$$2[C^6H^5(CH^3)^3NJ] + Ag^2O + H^2O = 2[C^6H^5(CH^3)^3N.OH] + 2AgJ.$$

Die alkylsubstituirten Aniline, welche in der Farbentechnik vielfach Verwendung finden, werden auch gebildet beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit den betreffenden Alkoholen auf etwa 250°.

Methylanilin: $C^6H^5.NH(CH^3)$, siedet bei 184 bis 185° C.; das Dimethylanilin: $C^6H^5.N(CH^3)^2$, bei 192° C.; das Aethylanilin: $C^6H^5.NH(C^2H^5)$, bei 192 bis 193° C.; das Diäthylanilin: $C^6H^5.N(C^2H^5)^2$, bei 213° C.

Anilide. Als Anilide bezeichnet man Anilinderivate, in denen der Wasserstoff der NH^2-Gruppe durch Säureradicale ersetzt ist. Letztere Verbindungen

entstehen durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf Anilin, sowie durch Erhitzen der Anilinsalze organischer Säuren. Sie zeichnen sich durch eine gewisse Beständigkeit aus: sie sind meist unzersetzt destillirbar und können direct chlorirt, bromirt und nitrirt werden.

Das Formanilid: $C^6H^5.NH(CHO)$, bildet farblose, bei 46° C. schmelzende Nadeln; das Acetanilid: $C^6H^5.NH(C^2H^3O)$, farblose, bei 112° C. schmelzende Blätter; das Oxanilid: $(C^6H^5.NH)^2(C^2O^2)$, glänzende, bei 245° schmelzende Blättchen.

Das Carbanilid: $CO\langle{}^{NH.C^6H^5}_{NH.C^6H^5}$, Diphenylharnstoff, entsteht durch Einwirkung von $COCl^2$ auf Anilin, sowie von HgO auf Thiocarbanilid (s. unten). Es bildet seidenglänzende, bei 205° schmelzende Nadeln, die durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid in Wasser, Anilin und Isocyansäure-Phenyläther: $CO:N.C^6H^5$, Carbanil (Siedepunkt 163°), zerfallen.

Das Thiocarbanilid: $CS\langle{}^{NH.C^6H^5}_{NH.C^6H^5}$, Diphenylthioharnstoff, entsteht, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, beim Erwärmen von Anilin und Schwefelkohlenstoff. Es bildet farblose, bei 144° C. schmelzende Blättchen. Durch längeres Kochen mit Salzsäure geht es in Phenylsenföl: $C^6H^5.NCS$ (Siedepunkt 222°), über. Letztere Verbindung entsteht neben dem in Prismen (Schmelzpunkt 143°) krystallisirenden Triphenylguanidin: $C\langle{}^{NH.C^6H^5}_{NH.C^6H^5}{=}N.C^6H^5$, aus dem Thiocarbanilid auch durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung. Durch Entschweflung mittelst Bleioxyd in alkoholischer Lösung wird das Thiocarbanilid in das in Nadeln (Schmelzpunkt 147°) krystallisirende Diphenylguanidin: $C\langle{}^{NH.C^6H^5}_{NH.C^6H^5}{=}NH$; durch Entschweflung mittelst Quecksilberoxyd in Benzollösung, in das nur schwer krystallisirende Carbodiphenylimid $C(N.C^6H^5)^2$, verwandelt.

Chloroform führt das Anilin bei Gegenwart von alkoholischer Kalilösung in das giftige, ekelhaft riechende Phenylisocyanür: $C^6H^5.NC$, Isobenzonitril (s. S. 106); Vierfach-Chlorkohlenstoff in Triphenylguanidin (s. oben) und in Rosanilin (s. dort) über.

Diphenylamin: $(C^6H^5)^2NH$, wird gewonnen durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin auf 220 bis 240° C:

$$C^6H^5.NH^2 + C^6H^5.NH^2,HCl = (C^6H^5)^2NH + NH^4Cl.$$

Es bildet farblose, bei 54° C. schmelzende Krystalle. Es siedet bei 310° C. Es ist nur eine schwache Base.

Das Diphenylamin dient als höchst empfindliches Reagens auf Salpetersäure (s. I. anorg. Thl., S. 234), sowie zur Darstellung des Diphenylaminblaus (des Einwirkungsproductes von Oxalsäure auf Diphenylamin bei 110 bis 120° C.) und des Aurantia- oder Kaisergelbs (des Ammoniumsalzes des Hexanitrodiphenylamins: $N[C^6H^2(NO^2)^3]^2NH^4$).

Triphenylamin: $(C^6H^5)^3N$, entsteht bei der Einwirkung von Brombenzol auf Anilinkalium: $C^6H^5.NK^2$ (dargestellt durch Lösen von Kalium in Anilin). Es bildet glänzende, bei 127° C. schmelzende, tafelförmige Krystalle.

Mit Säuren bildet es keine Salze. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zunächst mit violetter, allmälig in Dunkelblau übergehender Farbe.

Amidotoluole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NH^2\end{cases}$

Toluidine.

Die drei isomeren Toluidine entstehen durch Reduction der entsprechenden Nitrotoluole (s. S. 681) mittelst Eisen und Essigsäure oder Eisen und Salzsäure. Ortho- und Paratoluidin, welche als Gemenge bei der Reduction der durch Nitrirung von Toluol gebildeten Nitrotoluole entstehen, können durch die verschiedene Löslichkeit der Oxalate in Aether leicht getrennt werden.

Orthotoluidin (1, 2) siedet bei 198 bis 199° C.; es erstarrt bei —20° C. noch nicht. Metatoluidin (1, 3) siedet bei 197° C.; Paratoluidin (1, 4) bildet tafelförmige, bei 45° schmelzende Krystalle; es siedet bei 198° C.

Den Toluidinen isomer ist das Benzylamin: $C^6H^5.CH^2.NH^2$, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzylchlorid: $C^6H^5.CH^2Cl$, neben Dibenzylamin: $(C^6H^5.CH^2)^2NH$, und Tribenzylamin: $(C^6H^5.CH^2)^3N$, gebildet wird. Das Benzylamin bildet eine farblose, in Wasser lösliche, bei 183° C. siedende Flüssigkeit.

Amidoxylole: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\NH^2\end{cases}$, Xylidine, sind theoretisch als sechs Isomere möglich. Die bisher bekannten Xylidine bilden farblose, dem Anilin ähnliche Flüssigkeiten.

Die Amidomesitylene: $C^6H^2(CH^3)^3NH^2$, Mesidine, und die Amidopseudocumole: $C^6H^2(CH^3)^3NH^2$, sind bisher nur wenig bekannt.

II. Diamine.

Die Diamine werden durch Reduction der entsprechenden Dinitro- oder Nitroamidoverbindungen mittelst Zinn und Salzsäure gebildet. Sie sind zweisäurige Basen, deren Salze meist gut krystallisiren.

Orthodiamidobenzol: $C^6H^4(NH^2)^2$, 1,2-Phenylendiamin, bildet vierseitige, bei 102° C. schmelzende Tafeln; das Metadiamidobenzol, $C^6H^4(NH^2)^2$, 1,3-Phenylendiamin, eine krystallinische, bei 63° C. schmelzende Masse; das Paradiamidobenzol: $C^6H^4(NH^2)^2$, 1,4-Phenylendiamin, farblose, bei 147° C. schmelzende Krystalle.

Das salzsaure und das schwefelsaure Salz des Metadiamidobenzols: $C^6H^4(NH^2)^2$, 2 HCl und $C^6H^4(NH^2)^2$, H^2SO^4, finden als höchst empfindliche Reagentien auf salpetrige Säure (s. I. anorg. Thl., S. 108) Verwendung.

Diamidotoluole: $C^6H^3CH^3(NH^2)^2$, Toluylendiamine, existiren als sechs Isomere, welche sämmtlich krystallisirbar sind.

III. Triamine.

Von den Triaminen ist bis jetzt nur das Triamidobenzol: $C^6H^3(NH^2)^3$, bekannt. Dasselbe bildet rothgefärbte, bei 103° C. schmelzende Krystalle.

e. Diazoverbindungen.

Als „Diazoverbindungen" bezeichnet man eine Anzahl stickstoffhaltiger, aromatischer Verbindungen, welche sich von der zweiwerthigen Gruppe — N = N — derartig ableiten, dass die eine Affinität derselben durch einen einwerthigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, die andere durch eine einwerthige, elektronegative Gruppe gesättigt ist, z. B.:

$C^6H^5.N=N.Cl$ Diazobenzolchlorid,
$C^6H^5.N=N.O.NO^2$ Salpetersaures Diazobenzol,
$C^6H^5.N=N.O.SO^3H$ Schwefelsaures Diazobenzol,
$C^6H^5.N=N.OK$ Diazobenzolkalium.

Wie bereits S. 526 erörtert, wirkt salpetrige Säure auf primäre Monamine der Fettreihe derartig ein, dass die NH^2-Gruppe unter Entwickelung von Stickstoff direct durch die OH-Gruppe ersetzt wird, z. B.:

$$C^2H^5.NH^2 + HNO^2 = N^2 + C^2H^5.OH + H^2O.$$

Bei den aromatischen Amidoverbindungen findet dieser Vorgang in zwei Phasen statt, indem zunächst eine Diazoverbindung gebildet wird, welche alsdann, unter Abgabe des gesammten Stickstoffs, leicht in eine Hydroxylverbindung — Phenol — übergeführt werden kann, z. B.:

$$\underset{\text{Salpetersaures Anilin}}{C^6H^5.NH^2,HNO^3} + HNO^2 = \underset{\text{Salpetersaures Diazobenzol}}{C^6H^5.N^2.NO^3} + 2H^2O$$

$$\underset{\text{Salpeters. Diazobenzol}}{C^6H^5.N^2.NO^3} + H^2O = \underset{\text{Phenol}}{C^6H^5.OH} + N^2 + HNO^3$$

Die Umwandlung der Diazoverbindungen in Phenole findet besonders glatt beim Erwärmen ihrer schwefelsauren Salze mit Wasser statt. Kocht man dieselben dagegen mit starkem Alkohol, so wird die Gruppe N^2 durch Wasserstoff ersetzt und in Folge dessen ein Kohlenwasserstoff gebildet, z. B.:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Diazobenzol}}{C^6H^5.N^2.HSO^4} + \underset{\text{Alkohol}}{C^2H^5.OH} = \underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + N^2 + H^2SO^4 + \underset{\text{Aldehyd}}{C^2H^4O}$$

Erhitzt man die Platindoppelsalze der Diazoverbindungen mit Soda, so destilliren Monochlorsubstitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe über (s. S. 677). Kocht man die Tribromide der Diazoverbindungen, welche bei der Einwirkung von bromhaltiger Bromwasserstoffsäure auf ihre Nitrate entstehen, mit starkem Alkohol, so werden Monobromsubstitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe gebildet, z. B.:

$$\underset{\text{Diazobenzoltribromid}}{C^6H^5.N^2.Br^3} = \underset{\text{Brombenzol}}{C^6H^5Br} + N^2 + Br^2$$

Die entsprechenden Jodsubstitutionsproducte werden durch Kochen der Sauerstoffsalze der Diazoverbindungen mit Jodwasserstoff erzeugt, z. B.:

$$\underset{\text{Schwefels. Diazobenzol}}{C^6H^5.N^2.HSO^4} + HJ = N^2 + H^2SO^4 + \underset{\text{Jodbenzol}}{C^6H^5J}$$

Mit primären und secundären aromatischen Monaminen vereinigen sich die Salze der Diazoverbindungen direct zu Diazoamidoverbindungen, z. B.:

$$\underset{\text{Salpetersaures Diazobenzol}}{C^6H^5.N^2.NO^3} + \underset{\text{Anilin}}{2C^6H^5.NH^2} = \underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C^6H^5.N^2.NH.C^6H^5} + \underset{\text{Salpeters. Anilin}}{C^6H^5.NH^2,HNO^3}$$

Letztere Verbindungen entstehen direct, wenn salpetrige Säure auf eine alkoholische oder ätherische Lösung des betreffenden aromatischen Monamins einwirkt, z. B.:

$$2C^6H^5.NH^2 + HNO^2 = 2H^2O + C^6H^5.N^2.NH.C^6H^5$$

Anilin — Diazoamidobenzol

Die Diazoamidoverbindungen sind meist gelbe, neutrale Körper, die sich nicht mit Säuren verbinden. Bei der Einwirkung von Agentien verhalten sie sich den Diazoverbindungen sehr ähnlich. Die Diazoamidoverbindungen erleiden unter gewissen Bedingungen (Stehen mit Alkohol oder durch Einwirkung einer geringen Menge salzsauren Anilins) leicht eine Umlagerung zu Amidoazokörpern, z. B.:

$$C^6H^5.N^2.NH.C^6H^5 = C^6H^5.N^2.C^6H^4.NH^2$$

Diazoamidobenzol — Amidoazobenzol

Die Amidoazoverbindungen entstehen direct bei der Einwirkung tertiärer aromatischer Monamine auf Diazoverbindungen (primäre und secundäre Monamine erzeugen Diazoamidoverbindungen, s. oben), z. B.:

$$C^6H^5.N^2.NO^3 + C^6H^5.N(CH^3)^2 = C^6H^5.N^2.C^6H^4.N(CH^3)^2 + HNO^3$$

Salpetersaures Diazobenzol — Dimethylanilin — Amidoazodimethylbenzol

Die Salze der Diazoverbindungen sind meist krystallinische, farblose, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Körper, welche wenig beständig sind. Sie bräunen sich an der Luft und zersetzen sich beim Erhitzen oder durch Schlag unter heftiger Explosion. Die Diazoverbindungen sind sehr reactionsfähige Körper, welche in der Theerfarbenindustrie (s. dort) mannigfache Verwendung finden.

Das salpetersaure Diazobenzol: $C^6H^5.N^2.NO^3$, und das schwefelsaure Diazobenzol: $C^6H^5.N^2.HSO^4$, bilden farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Sie entstehen, wenn man zu den entsprechenden Anilinsalzen, welche mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser versetzt sind, so lange Salpetrigsäureanhydrid leitet, bis eine Probe auf Zusatz von Kalilauge kein Anilin mehr abscheidet, und man hierauf die Flüssigkeit mit Alkohol versetzt.

Das Diazoamidobenzol: $C^6H^5.N^2.NH.C^6H^5$, Diazobenzol-Amidobenzol, bildet goldgelbe, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln, die bei 91° C. schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen. Ueber dessen Darstellung s. oben. Das durch moleculare Umlagerung des Diazoamidobenzols entstehende, in gelben Nadeln krystallisirende Amidoazobenzol: $C^6H^5.N^2.C^6H^4.NH^2$, findet unter dem Namen Anilingelb Verwendung.

Das Toluidin, das Xylidin, das Phenylendiamin, ebenso deren Substitutionsproducte geben, entsprechend dem Anilin, ebenfalls Diazo- und Diazoamidoverbindungen.

Hydrazine. Die als „Hydrazine“ bezeichneten Verbindungen stehen in naher Beziehung zu den Diazoverbindungen. Sie leiten sich von dem im freien Zustande nicht bekannten Diamid: $H^2N—NH^2$, durch Ersatz eines Atomes Wasserstoff durch einen einwerthigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest ab, z. B.:

$$C^6H^5.N^2.NO^3 \qquad C^6H^5.HN—NH^2, HNO^3$$

Salpeters. Diazobenzol — Salpeters. Phenylhydrazin

Die aromatischen Hydrazine bilden einsäurige Basen, die sich mit 1 Mol. einer einbasischen Säure direct zu Salzen vereinigen. Sie entstehen bei der Reduction der diazosulfonsauren Salze mittelst Zinkstaub und Essigsäure, z. B.:

$$C^6H^5.N^2.SO^3K + H^2 = C^6H^5.HN{-}NH.SO^3K$$

Diazobenzolsulfos. Kalium — Phenylhydrazinsulfos. Kalium

Durch Kochen mit Salzsäure geht das zunächst gebildete sulfonsaure Salz in ein salzsaures Hydrazin und letzteres durch Kalilauge dann in die freie Verbindung über.

f. Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen leiten sich von der zweiwerthigen Gruppe — N=N — derartig ab, dass die beiden freien Affinitätseinheiten je durch einwerthige aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, z. B.:

$$C^6H^5.N{=}N.C^6H^5 \text{ Azobenzol.}$$

Sie entstehen durch Reduction der Nitrokörper in alkalischer Lösung, wogegen in saurer Lösung Amidokörper (s. S. 681) gebildet werden. Zur Erzeugung der Azokörper dient besonders alkoholische Kalilauge, Natriumamalgam in alkoholischer Lösung, Zinkstaub und alkoholische Kalilauge etc., z. B.:

$$2C^6H^5.NO^2 + 8H = C^6H^5.N^2.C^6H^5 + 4H^2O$$

Nitrobenzol — Azobenzol

Neben den eigentlichen Azokörpern entstehen hierbei noch Azooxy- und Hydrazoverbindungen, Körper, die ebenso wie die Azoverbindungen als intermediäre Reductionsproducte der Nitrokörper aufzufassen sind, z. B.:

$C^6H^5.NO^2$	$C^6H^5.N{>}O{<}N.C^6H^5$ (C⁶H⁵.N / C⁶H⁵.N, über O verbunden)	$C^6H^5.N{=}N.C^6H^5$	$C^6H^5.NH{-}NH.C^6H^5$	$C^6H^5.NH^2$
Nitrobenzol	Azooxybenzol	Azobenzol	Hydrazobenzol	Anilin

Die Azooxyverbindungen gehen bei weiterer Reduction in Azo-, bezüglich Hydrazoverbindungen; die Hydrazoverbindungen durch gemässigte Oxydation in Azokörper über.

Die Azokörper entstehen ferner durch Oxydation primärer aromatischer Amidoverbindungen mittelst übermangansauren Kaliums oder Ferridcyankaliums in alkalischer Lösung, z. B.:

$$2C^6H^5.NH^2 + 2O = 2H^2O + C^6H^5.N^2.C^6H^5$$

Anilin — Azobenzol

Die Amidoverbindungen der Azokörper, die Amidoazokörper, entstehen leicht, wie S. 689 erörtert, durch moleculare Umlagerung der Diazoamidoverbindungen, sowie bei der Einwirkung tertiärer Amidokörper auf die Diazoverbindungen.

Die Azokörper sind gelb bis rothbraun gefärbte, krystallisirbare Verbindungen, welche sich nicht mit Säuren zu Salzen vereinigen. Die Amidoazoverbindungen finden wegen ihrer schönen Farben und wegen ihres intensiven Färbungsvermögens ausgedehnte Verwendung in der Farbentechnik (s. Theerfarbstoffe).

Azobenzol: $C^6H^5.N^2.C^6H^5$, entsteht durch Reduction von Nitrobenzol mittelst Natriumamalgam in alkoholischer Lösung; durch Destillation eines Gemisches gleicher Theile Nitrobenzol und Aetzkali in alkoholischer Lösung;

durch Oxydation von salzsaurem Anilin mittelst übermangansauren Kaliums etc. Es bildet rothe Krystalle, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Es schmilzt bei 66,5° C. und siedet bei 293° C.

Azooxybenzol: $\begin{matrix} C^6H^5.N \\ C^6H^5.N \end{matrix}\!\!>\!O$, wird neben Azobenzol, bei der Reduction des Nitrobenzols in alkalischer Lösung, gebildet. Es krystallisirt in gelben, bei 36° C. schmelzenden Nadeln. Reducirende Agentien führen es in Azo-, bezüglich Hydrazobenzol über.

Hydrazobenzol: $\begin{matrix} C^6H^5.NH \\ | \\ C^6H^5.NH \end{matrix}$, entsteht durch Reduction von Azo- und Azooxybenzol mittelst Schwefelammonium. Es krystallisirt in farblosen, bei 131° C. schmelzenden Tafeln. Durch Säuren geht es in das isomere, stark basische, in silberglänzenden, bei 118° C. schmelzenden Blättchen krystallisirende Benzidin: $NH^2.C^6H^4—C^6H^4.NH^2$, Diamidodiphenyl, über:

$$\begin{matrix} C^6H^5.NH \\ | \\ C^6H^5.NH \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^4.NH^2 \\ | \\ C^6H^4.NH^2 \end{matrix}$$

g. Sulfonsäuren.

Wird das Benzol und seine Homologen mit concentrirter oder mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt, so findet mit Leichtigkeit, unter Austritt von Wasser, der Ersatz eines oder mehrerer, am Benzolkern befindlicher Wasserstoffatome durch die einwerthige Sulfongruppe: SO^3H, statt, z. B.:

$$\underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + H^2SO^4 = H^2O + \underset{\text{Benzolsulfosäure}}{C^6H^5.SO^3H}$$

In den auf diese Weise entstehenden aromatischen Sulfonsäuren oder Sulfosäuren ist, wie in den entsprechenden Verbindungen der Fettkörperclasse (s. S. 448), der Schwefel der SO^3H-Gruppe direct an Kohlenstoff gebunden.

Die Sulfosäuren der Benzolreihe sind ebenso wie die der Fettreihe sehr beständige Verbindungen. Durch Kochen mit Aetzalkalien erleiden sie keine Veränderung; beim Schmelzen damit gehen sie in Phenole über, z. B.:

$$C^6H^5.SO^3K + KOH = K^2SO^3 + C^6H^5.OH.$$

Durch Destillation mit Cyankalium werden sie in aromatische Nitrile (vergl. S. 547) verwandelt, z. B.:

$$C^6H^5.SO^3K + KCN = K^2SO^3 + C^6H^5.CN.$$

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf substituirte Kohlenwasserstoffe oder auch durch directe Substitution der Sulfosäuren selbst werden substituirte Sulfosäuren gebildet.

Benzolsulfosäure: $C^6H^5.SO^3H + 1\frac{1}{2}H^2O$, entsteht beim Erwärmen gleicher Theile Benzol und concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen des Reactions-

productes mit Wasser, Sättigen desselben mit Bleicarbonat und Zerlegen des so gebildeten, in Wasser löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Sie krystallisirt in kleinen, zerfliesslichen Tafeln. Sie ist eine starke, einbasische Säure.

Benzoldisulfosäuren: $C^6H^4(SO^3H)^2$, werden als Meta- und Paraverbindung gebildet beim Erhitzen von Benzol oder von Benzolmonosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf 200° C. Man trennt dieselben mit Hülfe ihrer Kaliumsalze. Durch längeres Erhitzen geht die Metasäure in die Parasäure über. Die Orthosäure wird erhalten durch Ueberführung der Metamidobenzoldisulfosäure in die Diazoverbindung und Kochen der letzteren mit Alkohol.

Toluolsulfosäuren: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\SO^3H\end{cases}$, entstehen durch Lösen von Toluol in Schwefelsäure. Es wird hierbei die Ortho-, Meta- und Paraverbindung gebildet.

In naher Beziehung zu den aromatischen Sulfosäuren stehen die Sulfinsäuren, die Sulfone (vergl. S. 207) und die Disulfoxyde:

$C^6H^5.SO^3H$	$C^6H^5.SO^2H$	$(C^6H^5)^2SO^2$	$(C^6H^5)^2S^2O^2$
Benzolsulfosäure	Benzolsulfinsäure	Benzolsulfon	Benzoldisulfoxyd

Die Sulfinsäuren entstehen bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder von Zinkstaub auf die ätherische Lösung der Chloride der Sulfosäuren; die Sulfone bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf aromatische Kohlenwasserstoffe und die Disulfoxyde durch Erhitzen der Sulfinsäuren mit Wasser.

h. Phenole.

Als Phenole bezeichnet man solche aromatischen Hydroxylderivate, welche sich vom Benzol und seinen Homologen durch Ersatz von Wasserstoff am Benzolkern durch Hydroxyl: OH, ableiten, z. B.:

$C^6H^5.OH$	$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$	$C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\OH\\OH\end{cases}$
Benzophenol	Kresole	Dioxybenzole	Dioxytoluole

Je nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen unterscheidet man entsprechend den Alkoholen (s. S. 123) zwischen ein-, zwei- und mehratomigen Phenolen.

I. Einatomige Phenole.

$C^6H^5.OH$	$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$	$C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases}$	$C^6H^2\begin{cases}(CH^3)^3\\OH\end{cases}$	$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\\OH\end{cases}$
Benzophenol	Kresole	Xylenole	Mesitole Pseudocumenole	Cymophenole

Die einatomigen Phenole unterscheiden sich von den einatomigen Alkoholen (s. S. 124 u. f.) einestheils durch ihren säureartigen Charakter, anderentheils dadurch, dass sie bei der Oxydation weder einen Aldehyd, noch eine einbasische Säure, noch ein Keton liefern.

Die einatomigen Phenole kommen zum Theil fertig gebildet vor im schweren Steinkohlentheeröle, sowie in den Destillationsproducten des Holzes.

Künstlich können sie dargestellt werden:

1) Durch Kochen der schwefelsauren Salze der Diazokörper mit Wasser (s. S. 688).

2) Durch Schmelzen der entsprechenden Monosulfosäuren mit Kalihydrat (s. S. 691).

3) Durch Destillation aromatischer Alkoholsäuren mit Aetzkalk, z. B.:

$$\underset{\text{Oxybenzoësäure}}{C^6H^4(OH){-}CO.OH} + CaO = CaCO^3 + \underset{\text{Benzophenol}}{C^6H^5.OH}$$

Die einatomigen Phenole besitzen den Charakter schwacher einbasischer Säuren; durch Einwirkung der Hydroxyde der Alkali- und der alkalischen Erdmetalle (nicht durch deren Carbonate) findet Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Metall statt. Kohlensäure und andere Säuren scheiden aus diesen Salzen die Phenole wieder ab.

Der Hydroxylwasserstoff der einatomigen Phenole kann auch durch Alkoholradicale — bei der Einwirkung von Jodalkyl auf obige Salze —, und durch Säureradicale — bei Einwirkung der Säurechloride auf die Phenole oder deren Salze — ersetzt werden.

Phosphorpentachlorid führt die einatomigen Phenole in die Monochlorsubstitutionsproducte der entsprechenden Kohlenwasserstoffe über (s. S. 677). Schwefelphosphor wandelt sie in Thiophenole um, z. B.:

$$\underset{\text{Benzophenol}}{5\,C^6H^5.OH} + P^2S^5 = \underset{\text{Thiobenzophenol}}{5\,C^6H^5.SH} + P^2O^5$$

Benzophenol: $C^6H^5.OH$.

(C: 76,60; H: 6,38; O: 17,02.)

Syn.: *Phenolum, acidum carbolicum, acidum phenylicum*, Phenol, Phenylalkohol, Phenylsäure, Carbolsäure, Oxybenzol, Hydroxybenzol.

Geschichtliches. Das Phenol ist im Jahre 1834 von Runge im Steinkohlentheer aufgefunden und daher als Carbolsäure bezeichnet worden. Im reinen Zustande stellte es Laurent im Jahre 1840 dar, es als Phenylhydrat oder als Phenylsäure bezeichnend. Der Name Phenol wurde von Gerhardt eingeführt. Fabrikmässig wird das Phenol seit dem Jahre 1859 — zuerst von Crace-Calvert — dargestellt.

Vorkommen. Das Benzophenol, gewöhnlich schlechtweg Phenol genannt, findet sich in beträchtlicher Menge im Steinkohlentheer vor. In geringerer Menge kommt es vor im Holz- und Braunkohlentheer, in den Destillationsproducten einiger Harze, im Castoreum, im Harne der Pflanzenfresser, in den Faeces etc.

Bildung. Das Phenol entsteht bei der Fäulniss der Eiweisskörper, sowie beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat. Es wird ferner gebildet beim Destilliren von Glycerin mit Chlorcalcium, sowie nach den im Vorstehenden angegebenen allgemeinen Bildungsweisen.

Darstellung. Zur fabrikmässigen Darstellung des Phenols dienen die zwischen 160 und 200° C. überdestillirenden Antheile des schwereren Steinkohlentheeröls. Um aus diesem Oele das Phenol zu extrahiren, mischt man es, nachdem es durch ein- oder zweimalige Rectification noch möglichst daran angereichert ist, mit starker Natronlauge. In letzterer löst sich das Phenol als Natriumsalz auf, wogegen die beigemengten Kohlenwasserstoffe, Harze etc., besonders nach darauf folgender Verdünnung mit Wasser, grösstentheils ungelöst bleiben und nach dem Absetzen als Oelschicht von der wässerigen Lösung leicht getrennt werden können. Zur weiteren Abscheidung harzartiger Stoffe lässt man alsdann die mit etwas Kalkmilch versetzte Phenollösung unter häufigem Umrühren einige Tage an der Luft stehen, trennt hierauf die abgeschiedenen Harze durch Coliren und versetzt endlich die geklärte Flüssigkeit mit $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{6}$ der zu ihrer Sättigung nothwendigen, zuvor durch einen Vorversuch ermittelten Menge Salz- oder Schwefelsäure. Es scheiden sich hierdurch zunächst braune, harzartige Substanzen, sowie die Homologen des Phenols, das Kresol, Xylenol etc. ab, wogegen das Phenol als Natriumsalz noch in Lösung bleibt. Nach Entfernung dieser Beimengungen wird das Phenol durch eine eben hinreichende Säuremenge aus dem Natriumsalze abgeschieden, das hierbei resultirende Oel sodann mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und hierauf rectificirt. Die ersten wasserhaltigen Antheile des Destillates werden gesondert, um bei einer späteren Rectification wieder Verwendung zu finden, die später übergehenden Mengen werden dagegen in geeigneten Gefässen an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Ist die Masse grösstentheils erstarrt, so lässt man die flüssig gebliebenen Antheile abtropfen, presst die Phenolkrystalle, um sie hierauf durch nochmalige Rectification und Auffangen des bei 182 bis 183° C. Uebergehenden noch weiter zu reinigen.

Eigenschaften. Das Phenol bildet im reinen Zustande lange farblose Nadeln vom specif. Gewichte 1,066 bei 15° C. Es schmilzt im wasserfreien Zustande bei 44° C., im wasserhaltigen wesentlich niedriger. Es siedet bei 182 bis 183° C. Im völlig reinen Zustande ist das Phenol unveränderlich an der Luft, das im Handel vorkommende zieht jedoch allmälig Feuchtigkeit an und nimmt gleichzeitig, vielleicht in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff, eine röthliche Farbe an. Das reine Phenol besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und in verdünnter Lösung (1 : 100) einen süsslichen, nur wenig brennenden und kratzenden Geschmack. Im reinen Zustande oder in concentrirter Lösung wirkt es ätzend und ruft auf der Haut weisse, allmälig rothbraun werdende Flecke hervor. Innerlich angewendet, wirkt es als Gift. In offener Schale verdampft es langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100° C. Sein Dampf brennt mit leuchtender, russender Flamme.

Mit wenig Wasser verbindet sich das Phenol zu einem bei + 16° C. schmelzenden Hydrate: $C^6H^6.OH + H^2O$. Mit 20 Thln. Wasser von 17° C. liefert es eine klare, Lackmus nicht verändernde Lösung. In

Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff (1 : 4), Glycerin, Ammoniakflüssigkeit und ätzenden Alkalien ist es leicht löslich. Petroleumäther nimmt in der Kälte nur wenig davon auf, reichliche Mengen aber beim Erwärmen. Es eignet sich daher dieses Lösungsmittel zur Erzielung lockerer Phenolkrystalle.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenol ohne Erwärmung auf und führt es allmälig in Phenolsulfosäuren (s. unten) über. Salpetersäure verwandelt es je nach der Concentration und der Dauer der Einwirkung in Mono-, Di-, bezüglich Trinitrophenol (s. dort). Chlor führt das Phenol in Mono-, Di- und Trichlorphenole über. Brom ruft selbst in den verdünntesten, wässerigen Phenollösungen noch einen weissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol: $C^6H^2Br^3.OH$, hervor. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol resultirt letztere Verbindung in seidenglänzenden, bei 92° C. schmelzenden Nadeln.

Wird das Phenol der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium ausgesetzt, so wird ein Gemenge von Trichlorchinon: $C^6HCl^3O^2$, und Tetrachlorchinon: $C^6Cl^4O^2$, welche beide in gelben, glänzenden Blättern krystallisiren, gebildet.

Phosphorpentasulfid führt das Phenol in ein Gemisch von Thiophenol: $C^6H^5.SH$ (Phenylmercaptan), und Phenylsulfid: $C^6H^5.S.C^6H^5$, über, Verbindungen, welche farblose, unangenehm riechende, bei 168° C., bezüglich bei 292° C. siedende Flüssigkeiten bilden.

Da organisirte Fermente und niedere Organismen schon durch kleine Phenolmengen getödtet werden, so wirkt es antiseptisch und hindert in Folge dessen die Fäulniss und Verwesung organischer Stoffe. Das Conserviren der Fleischwaaren durch Räuchern oder Bestreichen mit rohem Holzessig beruht im Wesentlichen nur auf einer Aufnahme von Phenol.

Erkennung. Ist die Menge des Phenols keine allzu geringe, so wird sich die Anwesenheit desselben schon durch den eigenartigen Geruch kennzeichnen. Fügt man zu einer wässerigen Phenollösung eine geringe Menge verdünnter Eisenchloridlösung, so tritt, wenn die Verdünnung 1 : 1000 nicht wesentlich überschreitet, eine blau-violette Färbung ein.

Setzt man zu neutraler oder doch nur schwach saurer, wässeriger Phenollösung gesättigtes Bromwasser, so findet selbst noch bei einer über 1 : 50000 hinaus liegenden Verdünnung eine Abscheidung von weissem Tribromphenol (s. oben) statt. Der Tribromphenolniederschlag tritt bei grösserer Concentration zunächst in käsigen Flocken, bei stärkerer Verdünnung als milchige Trübung, die bei den stärksten Verdünnungen (1 : 100000) erst allmälig eintritt, auf. Nach kürzerer oder längerer Zeit nimmt das abgeschiedene Tribromphenol körnige, mikrokrystallinische Form an. In verdünnter Kalilauge löst es sich auf; ein Zusatz von Säure im geringen Ueberschusse scheidet es wieder ab. Unter dem Mikroskope erscheint das Tribromphenol, namentlich nach dem freiwilli-

gen Verdunsten aus Alkohol in feinen, zuweilen federartig vereinigten Nadelbüscheln.

Fügt man zu einer wässerigen Phenollösung circa $1/3$ Volum 10- bis 15procentiger, oxydsalzfreier salpetersaurer Quecksilberoxydullösung (Liqu. hydr. nitr. oxydul. s. I. anorg. Thl., S. 791) und erhitzt 1 bis 2 Minuten zum Kochen, so tritt nach dem Zusatze einer Spur salpetrigsaurer Kaliumlösung eine mehr oder minder intensive Rothfärbung ein. Kocht man ferner wässerige Phenollösung mit möglichst neutraler salpetersaurer Quecksilberoxydlösung und fügt alsdann eine Spur salpetrigsaurer Kaliumlösung zu, so macht sich noch bei einer Verdünnung von 1 : 100000 eine Rothfärbung der Mischung bemerkbar.

Versetzt man ferner eine wässerige Phenollösung mit einer kleinen Menge wässerigen Ammoniaks (1 bis 3 Tropfen Salmiakgeist auf 5 bis 10 g verdünnter Phenollösung) und hierauf mit etwas frischem Bromwasser, so tritt bis zu einer Verdünnung von 1 : 10000 eine mehr oder minder intensive, sehr stabile Blaufärbung ein. Auf Zusatz von Säuren geht der blaue Farbstoff in einen rothen über. An Stelle von Bromwasser kann auch Bromdampf, den man zur ammoniakalischen Phenollösung zutreten lässt, Verwendung finden. Auch beim Erwärmen von ammoniakalischer Phenollösung mit etwas unterchlorigsaurer Natriumlösung tritt eine ähnliche Blaufärbung ein.

Durch längeres Kochen mit Salpetersäure kann auch das Phenol in Pikrinsäure übergeführt und letztere alsdann nach dem Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung weiter charakterisirt werden (s. dort).

Taucht man einen mit verdünnter Phenollösung getränkten Fichtenspan kurze Zeit in Salzsäure von 12,5 Proc. und setzt ihn dann dem Sonnenlichte aus, so färbt er sich blau.

Anwendung. Das Phenol findet wegen seiner antiseptischen und desinficirenden Eigenschaften eine ausgedehnte Anwendung zu medicinischen Zwecken und zur Desinfection. Es dient ferner zur Darstellung von Pikrinsäure, von Rosolsäure, Fluoresceïn und anderen Theerfarbstoffen, sowie im rohen Zustande zum Imprägniren von Holz etc.

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Phenol, *Acidum carbolicum crystallisatum purissimum, phenolum purissimum s. absolutum,* bilde eine weisse oder doch nur blass-röthliche, feste, krystallinische Masse oder lose Krystalle von gleicher Eigenschaft, welche bei 40 bis 44° C. schmelzen und sich bei 17° C. in der 20fachen Menge Wasser zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit lösen. Ein Gehalt an Kresol oder anderen Homologen des Phenols würde einestheils den Schmelzpunkt herabdrücken, anderentheils besonders aber auch die Löslichkeit in Wasser vermindern.

Auf einem Uhrglase im Wasserbade erhitzt, verflüchtige sich die Carbolsäure vollständig.

Rohe Carbolsäure. Unter dem Namen rohe Carbolsäure kommen im Handel speciell zu Desinfectionszwecken schwarzbraune, meist unangenehm

riechende Flüssigkeiten verschiedenen Ursprungs und verschiedenen Werthes vor. Ausser Phenol und seinen Homologen, den einzig wirksamen Bestandtheilen, enthält die rohe Carbolsäure Kohlenwasserstoffe, Harze etc. Der Werth der rohen Carbolsäure bemisst sich nach dem Gehalte an Phenolen und nach dem Geruche. Um den Phenolgehalt annähernd zu bestimmen, bringe man 50 g einer gut durchgeschüttelten Durchschnittsprobe in einen Kolben, füge 50 g Natronlauge von 30 bis 31 Proc. NaOH zu, erwärme unter Umschütteln gelinde im Wasserbade, verdünne die Mischung mit der zweifachen Menge heissen Wassers und giesse sie alsdann in einen Scheidetrichter. Nach vollständiger Klärung trenne man die untere wässerige, das Phenol als Natriumsalz enthaltende Schicht von den darauf schwimmenden Kohlenwasserstoffen, füge rohe Salzsäure bis zur sauren Reaction zu, bringe die Mischung abermals auf einen Scheidetrichter und wäge nach vollständiger Klärung das ausgeschiedene Rohphenol. Die Menge desselben betrage wenigstens 25 g.

Die rohen Carbolsäuren aus Steinkohlen- und Holztheer sind denen aus Braunkohlentheer, welche sich durch einen penetranten, unangenehmen Geruch kennzeichnen, vorzuziehen.

Quantitative Bestimmung des reinen Phenols. Die quantitative Bestimmung des Phenols beruht auf der Ueberführung desselben in Tribromphenol und Wägung letzterer Verbindung. Zu diesem Zwecke versetze man die zu bestimmende wässerige Phenollösung unter Umrühren mit frischem Bromwasser im geringen Ueberschuss, lasse einige Zeit absetzen, sammle das ausgeschiedene Tribromphenol auf einem gewogenen Filter (s. I. anorg. Thl., S. 193), wasche es mit Wasser bis zur neutralen Reaction aus und wäge es nach dem Trocknen bei 80° C. 331 Gew.-Thle. Tribromphenol: $C^6H^2Br^3 . OH$, entsprechen alsdann 94 Gew.-Thln. Phenol: $C^6H^5 . OH$.

Um das Phenol maassanalytisch zu bestimmen, bedient man sich einer $^1/_{10}$-Normal-Bromlösung. Letztere bereitet man, indem man circa 9 g reinen Broms und etwa 20 g Bromkalium in einem Literkolben abwiegt, beide Körper in wenig Wasser löst und die Lösung alsdann auf 1000 ccm verdünnt. Die weitere Einstellung dieser Lösung geschieht gegen eine $^1/_{10}$-Normallösung von unterschwefligsaurem Natrium in folgender Weise: Zu einer wässerigen Lösung von etwa 1 g Jodkalium, die sich in einer Kochflasche befindet, füge man mittelst einer Gay-Lussac'schen Bürette 10 ccm der zu normirenden Bromlösung und titrire alsdann das ausgeschiedene Jod mittelst $^1/_{10}$-Normal-unterschwefligsaurer Natriumlösung (vergl. I. anorg. Thl., S. 171). Die Bromlösung ist hierauf soweit mit Wasser zu verdünnen, dass 10 ccm davon 10 ccm unterschwefligsaurer Natriumlösung entsprechen, 1 ccm davon somit 0,008 g Brom enthält.

Die Bromlösung werde in mit Glasstopfen gut verschlossenen Gefässen im Dunkeln aufbewahrt.

Um mit dieser Bromlösung den Gehalt einer wässerigen Phenollösung zu bestimmen, füge man aus einer Gay-Lussac'schen Bürette unter Umschwenken zu jener so lange zu, bis die Mischung schwach gelblich gefärbt erscheint und ein herausgenommener Tropfen einen Tropfen Jodkaliumstärkekleister, welcher sich auf einer weissen Porcellanplatte befindet, sofort stark blau färbt. Gegen Ende der Bromeinwirkung auf die Phenollösung muss man nach jedesmaligem Zusatze von Bromlösung einige Momente warten, ehe man mit Jodkaliumstärkekleister prüft. Aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Bromlösung lässt sich dann unmittelbar die Phenolmenge berechnen, welche in der angewendeten wässerigen Lösung enthalten war, da jeder Cubikcentimeter Bromlösung 0,001566 g Phenol entspricht:

$$C^6H^5.OH + 6Br = C^6H^2Br^3.OH + 3HBr$$
$$94 \quad 480$$
$$480 : 94 = 0{,}008 : x; \quad x = 0{,}001566$$

Um den Phenolgehalt in Verbandstoffen zu bestimmen, extrahire man 10 g einer Durchschnittsprobe in einem $^1/_2$ Literkolben durch häufiges Umschütteln mit etwa 400 g Wasser, fülle die Lösung auf 500 ccm auf, messe davon 50 ccm mittelst einer Pipette ab und titrire wie oben erörtert.

Nachweis des Phenols im Harn etc. Um das Phenol im Harn nachzuweisen, säure man 50 ccm davon mit Schwefelsäure an und destillire davon unter sorgfältiger Abkühlung etwa die Hälfte ab. Das vorhandene Phenol befindet sich alsdann im Destillate und kann hierin, wie oben erörtert, erkannt werden. Es ist hierbei nicht ausser Acht zu lassen, dass auch der normale Harn eine Substanz enthält, die unter diesen Bedingungen Spuren von Phenol liefert — vielleicht Phenylschwefelsäure —; man führe daher zum Vergleiche die nämliche Reaction unter analogen Bedingungen mit normalem Harne aus.

Die Abscheidung des Phenols aus anderen Untersuchungsobjecten ist in einer ähnlichen Weise durch Destillation — eventuell nach sorgfältiger Zerkleinerung und entsprechender Verdünnung — zu bewirken, wie die aus dem Harn.

Soll Fluss- oder Trinkwasser auf Verunreinigungen mit phenolhaltigen Abfällen der Leuchtgasfabrikation, Theerdestillation etc. geprüft werden, so unterwerfe man ein grösseres Quantum davon, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, der Destillation und prüfe die ersten Antheile des Destillates, wie oben erörtert.

Abkömmlinge des Benzophenols.

α. **Phenylate.** Wie bereits S. 693 erwähnt, kann das Hydroxylwasserstoffatom des Phenols durch Alkali- und alkalische Erdmetalle ersetzt werden. Die hierdurch entstehenden salzartigen Verbindungen werden als Phenylate bezeichnet. Sie werden gebildet durch Lösen der betreffenden Metalle in reinem Phenol oder durch Eintragen von Phenol in die Lösungen der betreffenden Hydroxyde. Kohlensäure scheidet aus den Phenylaten das Phenol wieder ab.

Kaliumphenylat: $C^6H^5.OK$, Phenolkalium, bildet weisse, leicht lösliche Nadeln. Eine Lösung von 100 Thln. Phenol in 175 Thln. Kalilauge von 1,330 bis 1,334 specif. Gewicht enthält circa 50 Proc. $C^6H^5.OK$ oder 36,3 Proc. $C^6H^5.OH$.

Natriumphenylat, $C^6H^5.ONa$, Phenolnatrium, gleicht der Kaliumverbindung. Eine Lösung von 100 Thln. Phenol in 130 Thln. Natronlauge von 1,330 bis 1,334 specif. Gewicht enthält circa 53 Proc. $C^6H^5.ONa$ oder 43,5 Proc. $C^6H^5.OH$. Der *Liquor Natrii carbolici Pharm. germ.*, bereitet durch Lösen von 5 Thln. Phenol in einem Gemische von 1 Thl. Natronlauge von 1,330 bis 1,134 specif. Gewichte und 4 Thln. Wasser, ist als eine wässerige Lösung von Phenolnatrium und Phenol zu betrachten.

Ammoniumphenylat: $C^6H^5.ONH^4$, bildet sich als ein weisses sublimirbares Salz beim Einleiten von Ammoniakgas in Phenol. Eine wässerige Lösung desselben wird erhalten beim Lösen von Phenol (10 Thle.) in Ammoniakflüssigkeit (18 Thle.).

Calciumphenylat. Das Phenol scheint mit Calcium verschiedene, sehr leicht zersetzbare Verbindungen einzugehen. Der bisweilen zu Desinfectionszwecken benutzte Carbolkalk wird durch Eintragen von roher Carbolsäure in Kalkbrei oder in Kalkmilch bereitet.

β. **Alkylphenole,** Phenyläther. Die Alkylphenole entstehen bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Kaliumphenylat.

Der Methyl-Phenyläther: $C^6H^5.O.CH^3$, Anisol, ist eine farblose, ätherisch riechende, bei 152° C. siedende Flüssigkeit. Er wurde zuerst durch Destillation von Anissäure mit Baryumhydroxyd erhalten. Der Aethyl-Phenyläther: $C^6H^5.O.C^2H^5$, Phenetol, siedet bei 172° C.

Phenyläther: $C^6H^5.O.C^6H^5$, krystallisirt in farblosen, bei 28° C. schmelzenden Nadeln. Er siedet bei 246° C. Er entsteht beim Erwärmen von schwefelsaurem Diazobenzol mit Phenol, sowie bei der trocknen Destillation von benzoësaurem Kupfer.

γ. **Nitrophenole.** Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol werden je nach den obwaltenden Bedingungen in demselben 1, 2 und 3 Atome Wasserstoff durch NO^2 ersetzt und hierdurch Mono-, Di- und Trinitrophenole gebildet.

Mononitrophenole: $C^6H^4(NO^2).OH$, werden gebildet beim Eintragen von Phenol in kalte verdünnte Salpetersäure. Bei der Destillation des ausgeschiedenen Oeles mit Wasserdämpfen geht Orthonitrophenol über, welches in gelben, bei 45° C. schmelzenden Prismen krystallisirt, während im Rückstande farbloses, bei 114° C. schmelzendes Paranitrophenol verbleibt. Das beim Kochen von salpetersaurem Diazonitrobenzol (1, 3) mit Wasser gebildete Metanitrophenol bildet farblose, bei 96° C. schmelzende Krystalle.

Dinitrophenole: $C^6H^3(NO^2)^2.OH$, entstehen bei der Einwirkung starker, kalter Salpetersäure (specif. Gewicht 1,34) auf Phenol und die Mononitrophenole.

Trinitrophenol: $C^6H^2(NO^2)^3.OH$.

(C: 31,44; H: 1,31; N: 18,34; O: 48,91.)

Syn.: *Acidum picrinicum*, *Acidum picronitricum*, *trinitrophenolum*, Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure, Welter'sches Bitter.

Geschichtliches. Das Trinitrophenol ist zuerst von Welter im Jahre 1799 durch Kochen von Seide mit Salpetersäure rein dargestellt worden.

Die Pikrinsäure entsteht bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol und viele seiner Derivate. Sie wird ferner gebildet bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine grosse Anzahl von organischen Stoffen, wie z. B. auf Anilin, Salicin, Salicylsäure, Indigo, Phloridzin, Seide, Wolle, Aloë-, Benzoë-, Acaroïdharz, Perubalsam etc.

Darstellung. Da die Einwirkung der Salpetersäure auf Phenol mit grosser Heftigkeit stattfindet, so fügt man letzteres vorsichtig in nur kleinen Portionen so lange zu kalter Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,34, bis sich keine Einwirkung mehr zeigt, und erwärmt erst dann die Masse, um die Reaction zu vollenden und die gebildeten harzartigen Massen möglichst in Pikrinsäure überzuführen. Nach dem Erkalten sammelt man die ausgeschiedene Pikrinsäure auf einem Trichter, lässt sie abtropfen und krystallisirt sie nach

dem Auswaschen mit wenig Wasser aus sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 500) um. Vollständiger wird die Reinigung der rohen Pikrinsäure bewirkt durch Ueberführung derselben in das leicht krystallisirbare Kalium- oder Natriumsalz und Zerlegen dieser Salze durch verdünnte Schwefelsäure.

Zur fabrikmässigen Darstellung der Pikrinsäure mischt man gleiche Theile Phenol und Schwefelsäure von 1,84 specif. Gewicht und lässt, nachdem sich die Bildung der Phenolsulfosäure vollzogen hat, so lange starke Salpetersäure in einem dünnen Strahle zu dem Gemische zufliessen, als sich noch Dämpfe von Untersalpetersäure entwickeln. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Krystallmasse durch Ausschleudern in Centrifugen von beigemengter Säure befreit, hierauf die Masse in Sodalösung gelöst, die so erzielte Lösung des pikrinsauren Natriums nach der Filtration durch Salzsäure zerlegt und schliesslich die sich ausscheidende Pikrinsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Eigenschaften. Die Pikrinsäure krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen oder Prismen, welche bei 15° sich in 86 Thln. Wasser zu einer stark gelbgefärbten (1 : 10000 noch wahrnehmbar), intensiv bitter schmeckenden, sauer reagirenden, giftigen Flüssigkeit lösen. In kochendem Wasser, in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die Lösung der Pikrinsäure in Aether ist nur wenig, die in Petroleumäther und in Chloroform fast gar nicht gefärbt. Sie schmilzt bei 122° C.; bei höherer Temperatur findet Verpuffung statt. Die Lösungen der Pikrinsäure färben Stoffe animalischen Ursprungs, wie z. B. Wolle, Seide, Haut, direct dauernd gelb, wogegen vegetabilische Stoffe, wie z. B. Baumwolle, Papier etc., davon nicht gefärbt werden. Die von den vegetabilischen Stoffen mechanisch aufgenommene Pikrinsäure wird ihnen durch Waschen mit Wasser vollständig wieder entzogen. Sie trägt den Charakter einer starken einbasischen Säure, deren Salze, die Pikrate, sämmtlich gut krystallisiren. Auch mit einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. mit Benzol, Naphtalin, Anthracen, Chrysen, liefert die Pikrinsäure krystallisirbare Verbindungen.

Chlorkalk führt die Pikrinsäure in Chlorpikrin: $CCl^3(NO^2)$ (s. S. 105); Phosphorpentachlorid in Trinitrochlorbenzol: $C^6H^2Cl(NO^2)^3$, welches in Nadeln (Schmelzpunkt 83° C.) krystallisirt, über. Schwefelwasserstoff verwandelt das pikrinsaure Ammonium in alkoholischer Lösung in das Ammoniumsalz der Pikraminsäure oder des Dinitroamidophenols: $C^6H^2(NO^2)^2NH^2.ONH^4$, aus welchem Essigsäure die in rothen, bei 165° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Pikraminsäure abscheidet. In wässeriger Lösung wird dagegen das pikrinsaure Ammonium zu dem Ammoniumsalze des Diamidonitrophenols: $C^6H^2NO^2(NH^2)^2.OH$, reducirt. Durch Einwirkung von Jodphosphor oder von Zinn und Salzsäure geht die Pikrinsäure in das wenig beständige Triamidophenol: $C^6H^2(NH^2)^3.OH$, über.

Trägt man die heisse Lösung von 1 Thl. Pikrinsäure in 9 Thln. Wasser in eine auf 60° C. erwärmte Lösung von 2 Thln. Cyankalium in 4 Thln. Wasser ein, so färbt sich die Mischung zunächst dunkelroth; beim Erkalten scheiden sich braunrothe, metallisch glänzende Schuppen

des Kaliumsalzes der im freien Zustande nicht bekannten Pikrocyaminsäure oder Isopurpursäure: $C^8H^4KN^5O^5$, ab. Das Ammoniumsalz der Isopurpursäure dient als *Grénat soluble* in der Woll- und Seidenfärberei.

Erkennung. Zur Erkennung der Pikrinsäure dient ihr grosses Färbungsvermögen für Wolle und Seide (vergl. unten), ihr bitterer Geschmack, sowie ihr Verhalten gegen Cyankaliumlösung.

Anwendung. Die Pikrinsäure dient zum Färben von Wolle und Seide, sowie zeitweilig auch zum Nachweise des Kaliums. Von ihren Salzen fand früher und zum Theil auch jetzt noch die Ammonium- und die Kaliumverbindung ihrer explosiven Eigenschaften wegen als Sprengmittel Verwendung.

Nachweis der Pikrinsäure in toxicologischen Fällen.

Die Anwesenheit der Pikrinsäure macht sich in Objecten animalischen Ursprungs meist schon durch die Gelbfärbung der einzelnen Theile bemerkbar. Zum weiteren Nachweise koche man das zerkleinerte Untersuchungsobject mit salzsäurehaltigem Alkohol aus, filtrire den Auszug und tauche in einen Theil desselben je einen Faden weisser Wolle oder Seide und Baumwolle ein. Nach 24-stündigem Stehen wasche man beide Fäden sorgfältig mit Wasser aus und vergleiche die Färbung derselben. Bei Anwesenheit von Pikrinsäure wird der Woll- oder Seidenfaden mehr oder minder intensiv gelb gefärbt, der Baumwollenfaden dagegen ungefärbt erscheinen.

Einen anderen Theil des alkoholischen Auszuges verdampfe man zur Trockne, ziehe den Rückstand mit Wasser aus und versetze die mehr oder minder gelb gefärbte und bitter schmeckende Lösung mit etwas Cyankaliumlösung (1:2). Beim Erhitzen wird alsdann bei Gegenwart von Pikrinsäure eine Rothfärbung von gebildetem isopurpursaurem Kalium eintreten.

Im Bier. 1 Liter des zu prüfenden Bieres verdampfe man im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz, extrahire den Rückstand mit dem 4- bis 5-fachen Volum Alkohol von 90 bis 91 Proc., der zuvor mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, und prüfe den so erhaltenen Auszug, wie oben erörtert.

Pikrate.

Die pikrinsauren Salze — Pikrate — entstehen als gelbe, gut krystallisirende Verbindungen durch Neutralisation von Pikrinsäure mit den Hydroxyden oder Carbonaten der betreffenden Metalle. Beim Erhitzen oder durch Stoss explodiren sie heftig.

Das pikrinsaure Kalium: $C^6H^2(NO^2)^3.OK$, bildet gelbe Nadeln, die sich in 260 Thln. Wasser von 15°C. lösen. Das pikrinsaure Natrium: $C^6H^2(NO^2)^3.ONa$, krystallisirt in gelben Nadeln, welche sich in 10 Thln. Wasser von 15°C. lösen. Das pikrinsaure Ammonium: $C^6H^2(NO^2)^3.ONH^4$, bildet schwer lösliche gelbe Nadeln. Das pikrinsaure Baryum: $[C^6H^2(NO^2)^3.O]^2Ba + 5H^2O$, scheidet sich in tiefgelben, leicht löslichen Nadeln ab, ebenso das

Silbersalz: $C^6H^2(NO^2)^3.OAg$. Das pikrinsaure Blei: $[C^6H^2(NO^2)^3.O]^2Pb$, wird durch Vermischen siedender Lösungen von Alkalipikrat und Bleiacetat in gelbbraunen, schwer löslichen Nadeln gewonnen.

δ. Sulfonsäuren.

Löst man das Phenol bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure, so wird fast nur die leicht lösliche Salze bildende Orthophenolsulfosäure: $C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases}$ (1, 2), erzeugt. Findet die Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenol in der Wärme statt, so entsteht Paraphenolsulfosäure: $C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases}$ (1, 4), deren Salze schwerer löslich sind und daher aus einem Gemenge beider zuerst auskrystallisiren. Auch beim Erwärmen geht die Orthophenolsulfosäure in die Paraverbindung über. Zur Trennung der beiden Phenolsulfosäuren dienen gewöhnlich die Kaliumsalze, von denen sich zunächst das der Parasäure in sechsseitigen Tafeln: $C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3K\end{cases}$ (1, 4), ausscheidet, während das in leicht löslichen Prismen krystallisirende Salz der Orthosäure: $C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3K\end{cases} + 2H^2O$, in der Mutterlauge verbleibt. Die beiden freien Sulfosäuren, welche durch Fällen der Kaliumsalze mit basisch essigsaurem Blei und Zerlegen der hierbei resultirenden schwer löslichen basischen Bleisalze mit Schwefelwasserstoff erhalten werden, können durch langsames Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen krystallisirt erhalten werden.

Wirkt ein Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure auf Phenol, namentlich in der Wärme, ein, so wird Phenoldisulfosäure: $C^6H^3\begin{cases}OH\\(SO^3H)^2\end{cases}$, gebildet.

Die Metaphenolsulfosäure: $C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases}$ (1, 3), welche nicht bei der directen Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol gebildet wird, entsteht beim Erhitzen von Metabenzoldisulfosäure: $C^6H^4(SO^3H)^2$ (1, 3), mit Kalilauge auf 170 bis 180° C. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in feinen Nadeln. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert sie Resorcin, während die Orthosulfosäure hierbei Brenzcatechin, die Parasulfosäure erst bei hoher Temperatur Diphenole liefert.

Isomer mit den Sulfosäuren des Phenols ist die im freien Zustande nicht bekannte Phenylschwefelsäure: $C^6H^5.OSO^3H$. Ihr Kaliumsalz findet sich im Harne der Pflanzenfresser, sowie mit Wahrscheinlichkeit auch als phenolbildende Substanz im normalen menschlichen Harne. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Erhitzen concentrirter wässeriger Lösungen von Phenolkalium und pyroschwefelsaurem Kalium.

Paraphenolsulfosaures Zink: $\left(C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3\end{cases}\right)^2 Zn + 8\,H^2O$.

(C: 25,95; H: 1,80; O: 23,06; S: 11,53; Zn: 11,71; H^2O: 25,95.)

Syn.: *Zincum sulfophenolicum, zincum sulfocarbolicum*, Zinksulfophenolat.

Darstellung. Ein Gemisch aus 10 Thln. reinen, krystallisirten Phenols und 10,5 Thln. reiner Schwefelsäure von 1,840 specif. Gewichte werde in einem Kolben im Wasserbade so lange auf 90 bis 95° C. erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich vollkommen klar in Wasser löst. Die Masse werde sodann in die zehnfache Menge heissen Wassers hineingegossen und die so erzielte saure Lösung hierauf mit Schlemmkreide gesättigt. Nach dem Absetzen filtrire man die heisse Lösung des gebildeten phenolsulfosauren Calciums von dem erzeugten Calciumsulfat und dem überschüssig zugefügten Calciumcarbonat ab, wasche letztere mit heissem Wasser aus, versetze die vereinigten Filtrate mit der Lösung von 15,3 Thln. schwefelsauren Zinks, lasse absetzen, filtrire das gebildete Calciumsulfat ab und verdampfe die Lösung nach Zusatz einer sehr kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure zur Trockne. Der schliesslich verbleibende Salzrückstand ist endlich durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol, eventuell unter Zusatz von wenig reiner Thierkohle, zu reinigen. Die nach dem Erkalten, bezüglich freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Nachstehende Gleichungen mögen die einzelnen Vorgänge veranschaulichen:

a. $2\,C^6H^5.OH + 2\,H^2SO^4 = 2\,H^2O + 2\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases}\right]$

Phenol (188); (196); Phenolsulfosäure (348)

b. $2\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases}\right] + CaCO^3 = CO^2 + H^2O + \left[C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3\end{cases}\right]^2 Ca$

Phenolsulfosäure (348); (100); Phenolsulfos. Calcium (386)

c. $\left(C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3\end{cases}\right)^2 Ca + (ZnSO^4 + 7\,H^2O) + H^2O$

Phenolsulfos. Calcium (386); (287)

$= CaSO^4 + \left[\left(C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3\end{cases}\right)^2 Zn + 8\,H^2O\right]$

Phenolsulfosaures Zink (555)

Die Ausbeute an phenolsulfosaurem Zink beträgt aus 10 Thln. Phenol der Theorie nach 29,5 Thle.:

$$188 : 555 = 10 : x; \quad x = 29,5.$$

Eigenschaften. Das phenolsulfosaure Zink bildet farblose, geruchlose, leicht verwitternde rhombische Prismen oder Tafeln, welche sich in 2 Thln. Wasser und in 5 Thln. Alkohol zu einer sauer reagirenden, metallisch schmeckenden Flüssigkeit lösen. Bei längerer Aufbewahrung an Luft und Licht nehmen die Krystalle eine röthliche Färbung an.

Bei 100° verlieren sie 6 Mol. Wasser, der Rest entweicht erst bei 125°. Eisenoxydsalze färben die wässerige Lösung des Salzes violett; Schwefelwasserstoff scheidet aus derselben (1 : 20) alles Zink als Schwefelzink ab, so dass sich im Filtrate die freie Paraphenolsulfosäure findet, welche durch Eindampfen und Aufbewahren über Schwefelsäure krystallisirt erhalten werden kann.

Prüfung. Das phenolsulfosaure Zink sei farblos und geruchlos und löse sich in 2 Thln. Wasser und in 5 bis 6 Thln. Alkohol klar, oder in letzterem Lösungsmittel doch bis auf einen sehr geringen Rückstand (Zink-, Calciumsulfat) auf. Die wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Chlorbaryum gar nicht oder doch nur sehr schwach getrübt; Schwefelwasserstoffwasser erzeuge eine rein weisse Fällung von Schwefelzink; kohlensaure Ammoniumlösung rufe eine weisse, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels vollkommen lösliche Fällung hervor (Calcium-, Baryum-, Magnesiumsalz). Auf letztere Verunreinigungen kann auch das Filtrat von Schwefelzink, nach dessen vollständiger Ausfällung mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, geprüft werden.

Der Gehalt an Zinkoxyd betrage etwa 15 Proc. (genau 14,6 Proc.). Zur Bestimmung desselben sammle man das durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium abgeschiedene Schwefelzink (vergl. I. anorg. Thl., S. 555) auf einem Filter, wasche es mit Schwefelwasserstoffwasser aus und bringe es nach dem Trocknen als Schwefelzink oder als Zinkoxyd zur Wägung. Zu letzterem Zwecke erhitze man das getrocknete Schwefelzink zunächst im Tiegel einige Zeit bei Luftzutritt, durchfeuchte es dann mit einigen Tropfen Salpetersäure, glühe nach dem Verdampfen wiederum bei Luftzutritt und bringe während des Glühens ein Stückchen kohlensaures Ammonium in den Tiegel. Diese Operationen sind unter Anwendung von mässiger Rothglühhitze so oft zu wiederholen, bis das Gewicht des zurückbleibenden Zinkoxyds ein constantes ist.

Die übrigen Salze der Paraphenolsulfosäure werden durch Neutralisation der freien Säure (s. oben) mit den betreffenden Hydroxyden oder Carbonaten dargestellt. Sie sind in Wasser und meist auch in heissem Alkohol löslich. Das Kaliumsalz: $C^6H^4(OH)SO^3K$, bildet weisse tafelförmige Krystalle; das Natriumsalz: $C^6H^4(OH)SO^3Na + 4H^2O$, farblose, rhombische Säulen; das Ammoniumsalz: $C^6H^4(OH)SO^3NH^4$, weisse, glänzende Nadeln; das Baryumsalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Ba + 3H^2O$, kleine Nadeln; das Calciumsalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Ca + 6H^2O$, kleine Blättchen; das Magnesiumsalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Mg + 7H^2O$, rhombische Prismen; das Bleisalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Pb + 5H^2O$, seideglänzende Nadeln; das Kupfersalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Cu + 5H^2O$, grüne, rhombische Prismen.

Kresole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$.

(Oxytoluole, Kresylalkohole.)

Die drei theoretisch möglichen isomeren Kresole finden sich in wechselnden Mengenverhältnissen in dem zwischen 198 und 203° C. siedenden Antheile des schweren Steinkohlentheeröls, jedoch gelingt es nicht, dieselben durch fractionirte Destillation von einander zu trennen. Im reinen Zustande werden sie erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechenden Amidotoluole (vergl. S. 688) oder durch Schmelzen der entsprechenden Toluolsulfo-

säuren mit Kalihydrat (vergl. S. 691). Das Orthokresol (1, 2) schmilzt bei 31° C. und siedet bei 185 bis 186° C.; das Metakresol (1, 3) ist eine farblose, beim Abkühlen nicht erstarrende, bei 201° C. siedende Flüssigkeit; das Parakresol (1, 4), welches auch bei der Destillation thierischen und menschlichen Harns mit Salzsäure gebildet wird, schmilzt bei 36° C. und siedet bei 199° C.

Die Kresole wirken ähnlich wie das Phenol antiseptisch. Die wässerige Lösung des Meta- und Parakresols wird durch Eisenchlorid violett-blau gefärbt.

Das durch Nitriren von Parakresol gebildete Dinitrokresol: $C^6H^2(NO^2)^2\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, findet in Gestalt seines Natriumsalzes als Victoriagelb Verwendung.

Phenole: $C^8H^9.OH$. Dimethylphenole: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases}$ (Xylenole), sind im Steinkohlen- und im Buchenholztheer enthalten. Sie entstehen künstlich durch Schmelzen der Xylolsulfosäuren mit Kalihydrat. Ein damit isomeres Aethylphenol: $C^6H^4(OH)C^2H^5$ (Phlorol), wird als eine bei 220° C. siedende Flüssigkeit durch trockne Destillation von phloretinsaurem Baryum erhalten.

Phenole: $C^9H^{11}.OH$, zu denen die Mesitole: $C^6H^2(OH)(CH^3)^3$, und Pseudocumenole: $C^6H^2(OH)(CH^3)^3$, zählen, sind wenig bekannt.

Phenole: $C^{10}H^{13}.OH$, sind in drei Isomeren bekannt, welche als Methylpropylphenole oder Cymophenole: $C^6H^3\begin{cases}C^3H^7\\CH^3\\OH\end{cases}$, aufzufassen sind, nämlich das Thymol, das Carvol und das Carvacrol.

Thymol: $C^6H^3\begin{cases}C^3H^7\\CH^3\\OH\end{cases}$.

(C: 80,0; H: 9,33; O: 10,67.)

Syn.: *Thymolum*, *acidum thymicum*, Thymiansäure, Thymiankampher.

Geschichtliches. Der Thymiancampher war bereits gegen die Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt. Die Bezeichnung Thymol ist jedoch erst von Lallemand, welcher sich mit der Untersuchung des Thymianöles eingehend beschäftigte (1853), eingeführt worden.

Das Thymol findet sich neben Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Thymen: $C^{10}H^{16}$, in dem ätherischen Oele von *Thymus vulgaris*, ferner im ätherischen Oele von *Monarda punctata*, von *Ptychotis ajowan* und wie es scheint auch von *Thymus serpyllum*.

Darstellung. Um das Thymol aus den betreffenden ätherischen Oelen abzuscheiden, schüttelt man dieselben mit etwa einem gleichen Volumen erwärmter Natronlauge vom specif. Gewichte 1,330, verdünnt die Mischung nach einigen Stunden mit der 2- bis 3-fachen Menge heissen Wassers, trennt die ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe etc. von der wässerigen Lösung des Thymolnatriums und zerlegt letzteres durch Salzsäure. Das als ölige Flüssigkeit ausgeschiedene Thymol wird alsdann abgehoben, entwässert, rectificirt und schliesslich an einem kühlen Orte, nachdem ein Thymolkrystall zugefügt ist, der Krystallisation überlassen.

Eigenschaften. Das Thymol bildet grosse, farblose, hexagonale Krystalle von 1,028 specif. Gewichte. Es schmilzt bei 44 bis 45° C. und siedet bei 230° C. Schon bei 100° verdampft es ziemlich schnell, ebenso destillirt es leicht mit den Wasserdämpfen über. Es besitzt einen angenehm thymianartigen Geruch und einen aromatischen, etwas brennenden Geschmack. In Wasser ist das Thymol nur sehr wenig (1 : 1200) löslich, dagegen wird es von Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther etc. leicht gelöst.

Die alkoholische Lösung des Thymols reagirt neutral und ist optisch inactiv; Eisenchlorid färbt dieselbe nicht. Bromwasser ruft in wässeriger Thymollösung nur eine milchige Trübung und keine krystallinische Fällung hervor.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Thymol, namentlich bei Gegenwart einer Spur Rohrzucker, roth-violett, bei mässiger Wärme (50 bis 60°) führt sie es in Thymolsulfosäure: $C^{10}H^{12}(OH)SO^3H$, über, die sich nach dem Filtriren und Eindampfen der mit Wasser verdünnten Lösung in luftbeständigen Krystallen ausscheidet. Die Lösung dieser Sulfosäure liefert bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure das in gelben, bei 45,5° schmelzenden, durchdringend riechenden Nadeln krystallisirende Thymochinon: $C^6H^2O^2\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\end{matrix}\right.$. Phosphorpentasulfid verwandelt das Thymol in Cymol und in flüssiges, bei 235° C. siedendes Thiothymol: $C^{10}H^{13}.SH$. Wird Thymolnatrium: $C^{10}H^{13}.ONa$, in einem Strome von Kohlensäureanhydrid erhitzt, so geht es in das Natriumsalz der in langen, bei 120° C. schmelzenden Nadeln krystallisirenden Thymotinsäure: $C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$, über. Eisenchlorid färbt die Lösung letzterer Säure blau.

Anwendung. Das Thymol findet wegen seiner antiseptischen Eigenschaften sowohl zum internen Gebrauche, als auch in der Chirurgie Verwendung.

Prüfung. Das Thymol bilde vollkommen farblose, bei 44 bis 45° C. schmelzende, vollkommen flüchtige Krystalle, die sich in Alkohol und Aether, sowie in erwärmter Natronlauge klar auflösen.

Carvol: $C^{10}H^{13}.OH$. Das mit dem Thymol isomere Carvol bildet den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des ätherischen Kümmelöls, des Oeles von *Carum carvi* (60 bis 70 Proc), und kann daraus durch wiederholte Fractionirung des über 200° siedenden Antheiles gewonnen werden. Es findet sich ferner in dem ätherischen Oele des Dillsamens, *Anethum graveolens* (etwa 30 Proc.), sowie in einer linksdrehenden Modification in dem ätherischen Oele der Krausemünze, *Mentha crispa*. Das Carvol bildet eine farblose, kümmelartig riechende, bei 224 bis 225° C. siedende, rechtsdrehende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,958 bei 15° C. Mit Schwefelwasserstoff verbindet sich das Carvol zu Schwefelwasserstoff-Carvol: $(C^{10}H^{13}.OH)^2H^2S$, welches in farblosen, geruchlosen, seidenglänzenden, bei 215° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, die in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich sind. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man

Carvol oder Kümmelöl, welches von dem grössten Theile des unter 200° siedenden Carvens befreit ist, in etwa der Hälfte Alkohol löst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und diese alsdann mit $\frac{1}{10}$ starken Ammoniaks versetzt. Die beim Stehen sich bildende Krystallmasse ist nach dem Abtropfen und Auswaschen mit wenig kaltem Alkohol, aus heissem Alkohol oder Chloroform umzukrystallisiren. Durch alkoholische Natronlauge wird diese Verbindung zerlegt, indem Schwefelnatrium und Carvol, welches nach dem Verdünnen mit Wasser abgeschieden wird, entsteht. Bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefelwasserstoff-Carvol, welches in wenig Alkohol fein vertheilt ist, entsteht, besonders bei Gegenwart von Ammoniak, eine amorphe, in Alkohol unlösliche, in Aether lösliche Verbindung $(C^{10}H^{13}.SH)^2H^2S$.

Carvacrol: $C^{10}H^{13}.OH$ (Oxycymol, β-Cymophenol), entsteht durch moleculare Umlagerung aus dem Carvol, beim Erwärmen desselben mit $\frac{1}{10}$ Phosphorsäure. Es wird ferner gebildet beim Schmelzen von Cymolsulfosäure mit Kalihydrat und beim Erhitzen von Camphor mit $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes Jod. Es bildet ein dickes, bei —25° C. nicht erstarrendes, bei 233 bis 235° C. siedendes Oel. Mit Schwefelwasserstoff geht es ebensowenig wie das Thymol eine Verbindung ein. Es ist optisch inactiv. Beim Erhitzen seiner Natriumverbindung im Kohlensäurestrome wird das Natriumsalz der Carvocratinsäure: $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$, welche isomer mit der Thymotinsäure (s. S. 706) ist, gebildet.

II. Zweiatomige Phenole.

$C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C^6H^3(CH^3)\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$
Brenzcatechin	Orcin
Resorcin	Homobrenzcatechin
Hydrochinon	

Die zweiatomigen Phenole finden sich zum Theil fertig gebildet im Pflanzenreiche vor. Sie entstehen zum Theil beim Schmelzen von Harzen mit Kalihydrat, sowie bei der Zersetzung gewisser Flechtensäuren. Künstlich werden sie erzeugt beim Schmelzen der Monohalogensubstitutionsproducte oder der Sulfosäuren einatomiger Phenole, sowie der Disulfosäuren oder der Halogenmonosulfosäuren des Benzols und seiner Homologen mit Kalihydrat. So liefern z. B. die Verbindungen

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\Cl\end{cases},\ C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases},\ C^6H^4\begin{cases}SO^3H\\SO^3H\end{cases}\ \text{und}\ C^6H^4\begin{cases}Cl\\SO^3H\end{cases}$$

beim Schmelzen mit Kalihydrat sämmtlich Dioxybenzol: $C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$.

Brenzcatechin: $C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ (1, 2).

Syn.: Orthodioxybenzol, Pyrocatechin, Pyrocatechusäure, Oxyphensäure.

Das Brenzcatechin findet sich in geringer Menge in den grünen Blättern des wilden Weins, *Ampelopsis hederacea*, in dem Extracte

verschiedener Gummibäume, in verschiedenen Kinosorten und im rohen Holzessig (0,1 bis 0,2 Proc.). Als Brenzcatechinschwefelsäure: $C^6H^4\begin{cases}O.SO^3H\\OH\end{cases}$, kommt es im pathologischen Harne und im Pferdeharne vor.

Das Brenzcatechin entsteht bei der trocknen Destillation des Catechu, des Kino, der Protocatechusäure, der Moringerbsäure, der Kaffeegerbsäure, sowie verschiedener anderer eisengrünender Gerbsäuren (s. dort). Es wird ferner gebildet durch Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf Braunkohle und auf Harze, wie z. B. Benzoë, Guajakharz etc.; beim Erhitzen von Cellulose mit Wasser auf 200° C.; beim Erhitzen von Guajacol: $C^6H^4\begin{cases}O.CH^3\\OH\end{cases}$, mit Jodwasserstoffsäure auf 200° C.; beim Schmelzen von Orthojodphenol: $C^6H^4(OH)J$, oder von Orthophenolsulfosäure: $C^6H^4(OH)SO^3H$, mit Kalihydrat etc.

Zur Darstellung des Brenzcatechins erhitzt man in einer geräumigen Retorte gepulvertes Catechu oder Kino rasch über ihren Schmelzpunkt und verdichtet die Dämpfe in einer gut gekühlten Vorlage. Beim Verdunstenlassen der resultirenden braunen Flüssigkeit bei 25 bis 30° C. scheiden sich allmälig Krystalle aus, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier und Sublimation zu reinigen sind.

Auch durch Einleiten von Jodwasserstoff in Guajacol, den von 200 bis 205° C. siedenden Antheil des Buchentheerkreosots, welches man in einer Retorte im Oelbade auf 200° C. erhitzt, lässt sich Brenzcatechin darstellen. Die Einwirkung des Jodwasserstoffs ist so lange fortzusetzen, bis kein Jodmethyl mehr entweicht, und ist alsdann der Rückstand durch Rectification zu reinigen.

Das Brenzcatechin sublimirt in weissen, glänzenden, bitter schmeckenden, schwach riechenden, rhombischen Blättchen. Aus Lösungsmitteln krystallisirt es in kurzen, säulenförmigen Krystallen. Es schmilzt bei 102 bis 103° C. und siedet bei 240 bis 245° C. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün; durch Zusatz von wenig Natriumcarbonat oder Ammoniak geht die Färbung in Violett über. Die Lösungen in Kalilauge oder Ammoniak färben sich an der Luft zunächst grün, dann braun und schliesslich schwarz. Essigsaures Blei erzeugt in der wässerigen Brenzcatechinlösung einen weissen Niederschlag: $C^6H^4O^2Pb$. Die Lösungen edler Metalle werden schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung jedoch erst in der Siedehitze durch Brenzcatechin reducirt.

Brenzcatechin-Monomethyläther: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$, Guajacol, findet sich im Buchenholztheer und macht einen Hauptbestandtheil des daraus gewonnenen Kreosots (s. dort) aus. Guajacol entsteht ferner bei der trocknen Destillation des Guajakharzes, sowie beim Erhitzen gleicher Molecüle Brenzcatechin, Kalihydrat und methylschwefelsauren Kaliums auf 170 bis 180° C. Es ist ein farbloses, mild-aromatisch riechendes, bei etwa 200° C. siedendes, in Wasser wenig lösliches Oel von 1,12 specif. Gewichte.

Der Brenzcatechin-Dimethyläther: $C^6H^4(OCH^3)^2$, Veratrol, bildet sich beim Erhitzen von Veratrumsäure mit Aetzbaryt. Er ist ein farbloses, aromatisch riechendes, bei 205° C. siedendes Oel.

Resorcin: $C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}(1, 3)$.

Syn.: Metadioxybenzol.

Das Resorcin wird gebildet beim Schmelzen von Ammoniakgummi, Sagapenum-, Galbanum-, Asa foetida-, Acaroïdharz etc. mit Kalihydrat, sowie beim Schmelzen von Metachlorphenol, Metaphenolsulfosäure, Metabenzoldisulfosäure und von verschiedenen anderen, auch nicht der Metareihe angehörenden Disubstitutionsproducten des Benzols mit Kalihydrat. Auch bei der trocknen Destillation von Brasilin oder von Brasilienholzextract wird es in beträchtlicher Menge gebildet.

Zur Darstellung des Resorcins schmilzt man Ammoniak- oder Galbanumharz, welches durch Lösen in Alkohol und Ausfällen der filtrirten Lösung mit Wasser von den darin enthaltenen gummiartigen Substanzen befreit ist, mit der $2\frac{1}{2}$- bis 3-fachen Menge Kalihydrat so lange in einem Silbertiegel, bis die Masse homogen geworden ist. Nach dem Erkalten löse man die Schmelze in Wasser, säure die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttle sie alsdann mit Aether aus. Der nach dem Verdunsten des Aetherauszuges verbleibende Rückstand ist durch directe Destillation, wobei die bei 270 bis 280° übergehenden Antheile zu sondern sind, zu reinigen.

Technisch wird das Resorcin gewonnen durch mehrstündiges Schmelzen der Benzoldisulfosäuren, welche durch Erhitzen von 1 Thl. Benzol und 2 Thln. Schwefelsäure von 1,840 specif. Gewicht auf etwa 270° gebildet werden, mit Natronhydrat. Aus dieser Schmelze wird alsdann das Resorcin nach dem Ansäuren mit Salzsäure durch Aether extrahirt und wie oben erörtert gereinigt.

Das Resorcin krystallisirt in farblosen Tafeln oder Prismen, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen, nicht jedoch in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Es reagirt neutral und besitzt einen kratzenden, süsslichen Geschmack. Bei der Aufbewahrung nimmt es allmälig eine röthliche Farbe an. Es schmilzt im ganz reinen Zustande bei 118° C., weniger rein bei 100 bis 112° C.; es siedet bei 276° C., verflüchtigt sich jedoch schon bei viel niedrigerer Temperatur. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett; Bleiacetat verursacht keine Fällung; Silberlösung wird nur in der Wärme reducirt. Durch Einwirkung von starker, kalter Salpetersäure wird das Resorcin in Trinitroresorcin: $C^6H(NO^2)^3(OH)^2$ (Styphninsäure, Oxypikrinsäure), verwandelt, die in gelben, bei 175,5° C. schmelzenden, hexagonalen Prismen krystallisirt. Diese Säure entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf viele Gummiharze, Pflanzenextracte, wie z. B.: *Galbanum*, *Ammoniacum*, *Asa foetida*, *Sagapenum*, Gelbholz-, Sandelholz-, Fernambukextract.

Um kleine Mengen von Resorcin nachzuweisen, versetzt man eine ätherische Lösung (1 : 80) mit einigen Tropfen Salpetersäure (1,25 specif. Gewicht), die mit Salpetrigsäureanhydrid gesättigt ist (auf 1 g Resorcin 10 bis 11 Tropfen), lässt 24 Stunden stehen, sammelt das ausgeschiedene Diazoresorcin und löst es in wässerigem Ammoniak, wodurch die kleinsten Mengen dieser Verbindung mit blau-violetter Farbe gelöst werden.

Das Resorcin findet wegen seiner antiseptischen Eigenschaften in der Chirurgie Verwendung. In noch weit ausgedehnterem Maasse dient es zur Herstellung von Farbstoffen.

Hydrochinon: $C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ (1, 4).

Syn.: Paradioxybenzol.

Das Hydrochinon wird gebildet bei der trocknen Destillation der Chinasäure und beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd. Es entsteht ferner bei der Spaltung des Arbutins mit verdünnter Schwefelsäure und Fermenten (neben Methylhydrochinon); bei der Reduction von Chinon mit schwefliger Säure; bei der Oxydation des Anilins mittelst Chromsäure; beim Schmelzen von Parajodphenol mit Kalihydrat etc.

Um Hydrochinon darzustellen suspendirt man Chinon (s. unten) fein in Wasser und leitet Schwefligsäureanhydrid bis zur Entfärbung ein:

$$C^6H^4O^2 + SO^2 + 2H^2O = C^6H^4(OH)^2 + H^2SO^4.$$

Hierauf dampft man die farblose Flüssigkeit bei mässiger Temperatur zur Krystallisation ein oder entzieht derselben das gebildete Hydrochinon durch Aether.

Das Hydrochinon krystallisirt in farblosen, süssschmeckenden Prismen, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch Sublimation resultirt es in glänzenden Blättchen. Es schmilzt bei 169° C. Bleiacetat fällt wässerige Hydrochinonlösung nicht; Ammoniak färbt sie rothbraun; Eisenchlorid verursacht in geringer Menge zunächst eine grünliche, von Chinhydron herrührende Färbung, die auf weiteren Zusatz, in Folge einer Bildung von Chinon, verschwindet. Oxydirende Körper führen das Hydrochinon in Chinon über. Mit Chinon verbindet es sich direct zu Chinhydron: $C^{12}H^{10}O^4$, welches sich beim Vermischen der beiderseitigen wässerigen Lösungen in glänzenden, goldgrünen Blättchen abscheidet.

Das Hydrochinon findet seiner antiseptischen Eigenschaften wegen eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Chinon: $C^6H^4O^2$ *) (Benzochinon), wird gebildet bei der Oxydation von Hydrochinon, Anilin, Phenylendiamin, Benzidin, Chinasäure und

*) Als „Chinone" bezeichnet man eine Anzahl aromatischer Verbindungen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch zwei

anderer Benzolderivate mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit verdünnter Chromsäurelösung.

Zu seiner Darstellung destillirt man vorsichtig 1 Thl. gepulverter Chinasäure mit 4 Thln. Braunstein und 1 Thl. Schwefelsäure, die zuvor mit $\frac{1}{2}$ Thle. Wasser verdünnt ist. Sobald die Reaction beginnt, entferne man das Feuer. Das Chinon destillirt unter starkem Schäumen mit den Wasserdämpfen über.

Am zweckmässigsten gewinnt man das Chinon, indem man 1 Thl. Anilin in 8 Thln. Schwefelsäure und 30 Thln. Wasser löst und in das erkaltete Gemisch unter Abkühlen allmälig $3\frac{1}{2}$ Thle. gepulverten Kaliumbichromats einträgt. Hierauf lässt man das Gemisch einige Stunden stehen, erwärmt alsdann auf circa 35° C. und schüttelt die wieder erkaltete Masse schliesslich mit Aether aus. Aus den durch Abdestilliren eingeengten Auszügen scheidet sich das Chinon in goldgelben Blättchen aus.

Das Chinon bildet gelbe, durchdringend riechende, bei 116° C. schmelzende Blättchen, welche sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether lösen. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Orcin: $C^6H^3(CH^3)\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + H^2O$, Dioxytoluol, findet sich fertig gebildet in vielen Flechten der Familien *Roccella* und *Lecanora*. Es bildet sich aus den in jenen Flechten vorkommenden Säuren, der Orsellinsäure, der Evernsäure, Lecanorsäure, der Erythrinsäure, der Roccellsäure, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Aetzkalk. Es entsteht ferner beim Schmelzen von Aloë oder von Chlortoluolsulfosäure mit Kalihydrat.

Das Orcin krystallisirt in farblosen, süssschmeckenden Prismen, welche im wasserhaltigen Zustande bei 58° C., im wasserfreien bei 86° C. schmelzen. Es siedet bei 290° C. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blauviolett; Bleiessig erzeugt einen weissen Niederschlag.

Ammoniak verbindet sich mit dem Orcin zu krystallinischem Orcinammoniak: $C^7H^8O^2.NH^3$, welches sich durch Einwirkung der Luft in ein rothbraunes, amorphes Pulver von Orceïn: $C^7H^7NO^3$, verwandelt. Letzteres löst sich in Alkohol und in Alkalien mit schön rother Farbe. Das Orceïn bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen Orseillefarbstoffes (s. dort); auch der Lackmusfarbstoff steht dazu in naher Beziehung.

Sauerstoffatome ableiten. Es ist noch unentschieden, ob die beiden Sauerstoffatome durch je eine Affinitätseinheit unter sich gebunden sind (I), oder ob durch ihren Eintritt eine der vorhandenen doppelten Bindungen aufgehoben wird (II):

```
        C                          CO
      //O\                        /  \
  HC|  |  ||CH               HC||    ||CH
  HC\\  O  /CH     oder      HC\\    //CH
       \ /                        \  /
        C                          CO
        I.        Benzochinon       II.
```

Durch reducirende Agentien werden die gewöhnlich gelb oder roth gefärbten Chinone durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in farblose Hydrochinone (zweiatomige Phenole) verwandelt, die durch Behandlung mit Oxydationsmitteln leicht wieder Chinone liefern.

In naher Beziehung zu dem Orcin steht das Betaorcin: $C^8H^{10}O^2$, welches aus Betausninsäure und einigen anderen in den Flechten vorkommenden Säuren in ähnlicher Weise wie das Orcin gebildet wird. Es krystallisirt in sublimirbaren, farblosen quadratischen Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind und sich durch Ammoniak an der Luft roth färben.

Homobrenzcatechin: $C^6H^3(CH^3)\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, entsteht aus seinem Methyläther, dem Kreosol, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Es bildet eine syrupartige, unzersetzt destillirbare, dem Brenzcatechin sehr ähnliche, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit.

Homobrenzcatechin-Methyläther: $C^6H^3(CH^3)\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$, Kreosol, Homoguajacol, bildet neben Guajacol (s. S. 708) einen Hauptbestandtheil des Buchentheerkreosots. Es entsteht neben Guajacol bei der trocknen Destillation des Guajakharzes. Zur Reindarstellung des Kreosols versetzt man die ätherische Lösung des gegen 220° siedenden Antheiles des Buchentheerkreosots mit concentrirter alkoholischer Kalilauge. Es scheidet sich hierdurch krystallinisches Kreosolkalium: $C^8H^9KO^2 + 2H^2O$, ab, aus dem nach dem Auswaschen mit Aether-Alkohol das Kreosol durch Salzsäure abgeschieden werden kann.

Das Kreosol ist eine farblose, angenehm riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit, die bei 220° C. siedet.

Der Homobrenzcatechin-Dimethyläther: $C^6H^3(CH^3)(OCH^3)^2$, ist in dem in Kalilauge unlöslichen Theile des Buchentheerkreosots enthalten. Er ist eine farblose, bei 214 bis 218° C. siedende Flüssigkeit.

Zu den Dioxytoluolen: $C^6H^3(CH^3)(OH)^2$, zählt ferner das Isoorcin und das Hydrotoluchinon, welche beide nadelförmige Krystalle bilden, die in Wasser leicht löslich sind. Ersteres entsteht beim Schmelzen von Toluoldisulfosäure mit Kalihydrat, letzteres durch Reduction des Toluchinons.

Buchentheerkreosot.

Syn.: *Kreosotum*, Kreosot, ächtes Kreosot.

Als Kreosot bezeichnet man ein Gemenge phenolartiger, im Buchenholztheere vorkommender, zwischen 200 und 220° C. siedender Körper.

Geschichtliches. Das Kreosot ist im Jahre 1832 von Reichenbach als ein Bestandtheil des Buchenholztheeres entdeckt worden. Nachdem durch Runge (1834) die Carbolsäure im Steinkohlentheer — unächtes oder Steinkohlentheerkreosot — entdeckt worden war, wurde diese häufig für identisch mit dem Kreosot gehalten, bis Gorup-Besanez (1851), Hlasiwetz (1858) und Andere bestimmt die Verschiedenheit beider Körper nachwiesen.

Darstellung. Die Gewinnung des Kreosots aus dem Buchenholztheere gelangt in einer ähnlichen Weise zur Ausführung, wie die des Phenols aus dem Steinkohlentheere. Um aus dem rectificirten Theere das Kreosot abzu-

scheiden, schüttelt man ihn zunächst mit starker Natronlauge, trennt das gebildete Kreosotnatrium von den nicht gelösten Antheilen und scheidet daraus das Kreosot durch Schwefelsäure wieder aus. Nach dem Schütteln mit schwach alkalischem Wasser, welches besonders das Phenol und seine Homologen löst, wird das Kreosot rectificirt und dabei die zwischen 200 und 210° übergehenden Antheile gesondert.

Eigenschaften. Das Kreosot bildet eine farblose, eigenthümlich rauchartig riechende, brennend und ätzend schmeckende, neutrale Flüssigkeit, die sich bei der Aufbewahrung bald röthlich färbt. Es fängt gegen 200° C. an zu sieden; der grössere Theil davon destillirt zwischen 200 bis 210° C. über, während ein kleiner Theil erst zwischen 210 bis 220° übergeht und meist auch noch ein geringer, dickflüssiger, noch höher siedender Rückstand verbleibt. Bei — 25° C. bleibt es noch flüssig. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 1,04 und 1,08 bei 15° C. Die Löslichkeit des Kreosots in Wasser ist je nach der Herkunft desselben eine verschiedene. Meist löst es sich in 80 bis 100 Thln. Wasser von 15° C. zu einer etwas trüben Flüssigkeit — *Aqua kreosoti* —; in heissem Wasser ist es etwas leichter löslich. Mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff ist es in allen Verhältnissen mischbar. Fügt man zu der frisch bereiteten wässerigen Lösung einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung, so tritt eine blaue Färbung ein, die jedoch sofort in schmutzig-grau übergeht.

Das Kreosot löst sich erst in einem Ueberschusse von Kali- oder Natronlauge, wogegen es in Ammoniakflüssigkeit nur sehr wenig löslich ist. An der Luft färbt sich die alkalische Kreosotlösung braun und wird dickflüssig.

Als Hauptbestandtheile enthält das Buchentheerkreosot Guajacol: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$ (s. S. 708), und Kreosol: $C^6H^3(CH^3)\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$ (s. S. 712), in wechselnden Mengenverhältnissen. Ausserdem sind darin vorhanden kleine Mengen von Methylkreosol: $C^6H^2(CH^3)^2\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$, von Kresolen: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, von Xylenolen: $C^6H^4\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases}$, und vielleicht auch von Aethylphenolen: $C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\OH\end{cases}$ (Phlorolen), und anderen phenolartigen Körpern.

Da das Mengenverhältniss dieser Verbindungen in den Kreosoten verschiedenen Ursprungs ein sehr verschiedenes ist, so ist auch das Verhalten derselben gegen Agentien ein sehr ungleiches.

Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften findet das Kreosot zu arzneilichen und zu anderen Zwecken Verwendung.

Prüfung. Das Kreosot bilde eine neutrale, farblose oder doch nur wenig gelb gefärbte Flüssigkeit von eigenartigem Geruche, welche sich in kaltem Wasser 1 : 80 bis 1 : 100 noch nicht klar löst. Das specif. Gewicht schwanke zwischen 1,04 und 1,08 bei 15° C. Der Destillation unterworfen, fange es erst

bei 200° C. an überzugehen und destillire die gesammte Menge bis auf einen sehr kleinen Rückstand zwischen 200 bis 220° über. In Kalilauge (1 : 2) und in Alkohol und Aether sei es vollständig löslich. Die wässerige Lösung werde durch einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung nur sehr vorübergehend blau gefärbt; es gehe die Färbung sofort in schmutzig-grün über: grössere Mengen von Phenol —. Kleine Mengen von Steinkohlenkreosot: Phenol und Kresol, sind in dem Kreosot kaum nachweisbar. Etwas grössere Mengen erniedrigen den Siedepunkt, erhöhen die Löslichkeit in Wasser und verursachen mit Eisenchlorid beständigere Blaufärbung.

Schüttelt man 1 Vol. Kreosot mit 5 Vol. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc., so werde nur eine sehr geringe Menge von dem Kreosot gelöst. Mit einem gleichen Volumen Collodium geschüttelt, bildet Kreosot ein klares, dickflüssiges Liquidum, wogegen Phenol unter den gleichen Bedingungen Nitrocellulose als durchsichtige Gallerte abscheidet.

III. Dreiatomige Phenole.

$$C^6H^3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\begin{matrix}\text{Pyrogallol}\\\text{Phloroglucin.}\end{matrix}$$

Pyrogallol: $C^6H^3(OH)^3$.

Syn.: *Pyrogallolum*, *acidum pyrogallicum*, Pyrogallussäure.

Geschichtliches. Bereits Scheele (1785) beobachtete, dass die Gallussäure beim Erhitzen ein weisses, krystallinisches Sublimat liefert, welches jedoch lange Zeit für Gallussäure gehalten wurde, bis Gmelin und Braconnot auf die Verschiedenheit dieser beiden Körper aufmerksam machten und Pelouze die Beziehung derselben zu einander kennen lehrte.

Die Pyrogallussäure entsteht beim Erhitzen der Gallussäure für sich oder mit Wasser auf 200 bis 210° C. Sie wird ferner gebildet beim Schmelzen von Haematoxylin mit Kalihydrat, sowie neben Gallussäure beim Erhitzen von Dijodsalicylsäure mit Kaliumcarbonat auf 150° C.

Darstellung. Zur Darstellung der Pyrogallussäure unterwirft man die bei 100° C. getrocknete Gallussäure entweder direct oder in einem Kohlensäureanhydridstrome bei 200 bis 210° C. der Sublimation:

$$\underset{\text{Gallussäure}}{C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\CO.OH\end{cases}} = \underset{\text{Pyrogallussäure}}{C^6H^3(OH)^3} + CO^2$$

Die gleiche Spaltung wird bewirkt, wenn man Gallussäure in einem Papin'schen Topfe mit der 2- bis 3-fachen Menge Wasser auf 200 bis 210° erhitzt.

Eigenschaften. Das Pyrogallol bildet farblose, glänzende, neutral reagirende, bitter schmeckende, giftige Nadeln oder Blättchen, die leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether löslich sind. Es

schmilzt bei 115° C. und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung. Auf 220 bis 250° C. erhitzt, zersetzt es sich in Wasser und eine braune, amorphe Substanz, die Melangallussäure. Bei Gegenwart von Aetzalkalien absorbirt das Pyrogallol aus der Luft rasch Sauerstoff und zersetzt sich in Kohlensäure, Essigsäure und braune Substanzen. Aus Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen reducirt es die Metalle, indem es zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt wird. Mit Eisenvitriollösung giebt es eine blauschwarze, mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Bleiacetat verursacht einen weissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Haut und Haare werden durch Pyrogallussäurelösung braun gefärbt.

Die Pyrogallussäure dient in der volumetrischen Analyse zur Absorption und Bestimmung von freiem Sauerstoff in Gasgemengen. Sie dient ferner in der Photographie, sowie in der Cosmetik, zu letzterem Zwecke meist im Vereine mit ammoniakalischer Silberlösung, zum Färben der Haare.

Der Pyrogallussäure-Dimethyläther: $C^6H^3\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^2\\ OH\end{matrix}\right.$, und der Methylpyrogallussäure-Dimethyläther: $C^6H^2(CH^3)\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^2\\ OH\end{matrix}\right.$, finden sich in den bei 250 bis 270° C. siedenden Antheilen des Buchenholztheeres. Ersterer schmilzt bei 51 bis 52° C. und siedet bei 253° C., letzterer schmilzt bei 36° C. und siedet bei 265° C. Oxydirt man ein Gemenge dieser beiden Verbindungen, so entsteht das sich in gelben, gegen 200° C. unter Zersetzung schmelzenden Krystallen abscheidende Eupitton oder die Eupittonsäure: $C^{25}H^{26}O^9$,

$$2\,C^6H^3\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^2\\ OH\end{matrix}\right. + C^6H^2(CH^3)\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^2\\ OH\end{matrix}\right. + 3\,O = 3\,H^2O + C^{25}H^{26}O^9.$$

Die Alkalisalze der Eupittonsäure, welche sich durch eine intensiv blaue Farbe auszeichnen, finden als Pittakal zu Färbereizwecken Verwendung. Zur Darstellung des Pittakols rührt man das aus den hochsiedenden Theilen des Holztheeres gewonnene Gemenge von Pyrogallussäure- und Methylpyrogallussäure-Dimethyläther mit dem fünffachen Volume 20procentiger Alkalicarbonatlösung an und kocht die Mischung unter Einblasen von Luft so lange, bis sie intensiv blau geworden ist.

Wird der Pyrogallussäure-Dimethyläther mittelst dichromsauren Kaliums und Essigsäure oder mittelst anderer Oxydationsmittel oxydirt, so geht er in Coerulignon oder Cedriret: $C^{16}H^{16}O^6$, über, welches stahlblaue, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche, feine Nadeln bildet. Diese Verbindung scheidet sich auch als ein violett-blaues Pulver aus bei der fabrikmässigen Reinigung des rohen Holzessigs mittelst Kaliumbichromat.

Phloroglucin: $C^6H^3(OH)^3$, entsteht beim Schmelzen von Phloretin, Quercetin, Maclurin, Morin, Catechin, Scoparin, Filicin, sowie von Kino, Catechu, Drachenblut, Gummigutti etc. mit Kalihydrat. Um es aus der Kalischmelze zu isoliren, löst man dieselbe in Wasser, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an und schüttelt sie dann mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers einen Syrup, den man in Wasser löst und mit Bleiacetat fällt. Aus dem Filtrate erhält man nach der Entfernung des Bleies durch Schwefelwasserstoff durch Eindampfen das Phloroglucin.

Das Phloroglucin scheidet sich aus wässeriger Lösung in farblosen, süssschmeckenden Krystallen aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. An trockner

Luft verwittern die Krystalle; bei 100° C. werden sie wasserfrei. Das Phloroglucin schmilzt wasserfrei bei 220° C. und sublimirt ohne Zersetzung. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief violett-roth; Bleiessig bewirkt eine weisse Fällung; alkalische Kupferlösung erleidet, ähnlich wie durch Traubenzucker eine Reduction.

Filicin: $C^6H^4\begin{cases}(O.C^4H^7O)^2\\ OH\end{cases}$ (*Acidum filicicum*, Filixsäure), der Dibutyryläther des Phloroglucins, findet sich in der Wurzel von *Aspidium filix mas* und dem daraus dargestellten ätherischen Extracte. Aus letzterem scheidet es sich bei der Aufbewahrung allmälig krystallinisch ab. Zur Reindarstellung des Filicins wäscht man diesen körnigen Absatz nach dem Abtropfen mit Aether-Alkohol und krystallisirt die Masse alsdann aus siedendem Aether um.

Das Filicin bildet ein weisses, krystallinisches, bei 160 bis 161° C. schmelzendes Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether schwer löslich ist. Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in Phloroglucin und Buttersäure gespalten.

i. Aromatische Alkohole.

Die aromatischen Alkohole sind isomer mit den Phenolen. Sie unterscheiden sich von letzteren durch die Stellung der Hydroxylgruppe. Während in den Phenolen das Hydroxyl sich unmittelbar am Benzolkern befindet, ist es bei den aromatischen Alkoholen in einer der Fettkörperclasse angehörenden Seitenketten eingetreten, z. B.:

$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\ OH\end{cases}$ Toluphenol (Kresol) $\qquad$ $C^6H^5.CH^2.OH$ Benzylalkohol

Die aromatischen Alkohole zeigen in ihren Bildungsweisen und in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den Alkoholen der Fettreihe.

Die primären, die Gruppe $CH^2.OH$ enthaltenden (s. S. 125) einatomigen aromatischen Alkohole entstehen aus den Chlorverbindungen der betreffenden Radicale durch Ueberführung in Essigsäureäther und Zerlegung der letzteren durch Kalihydrat (vergl. S. 129). So liefert z. B.:

$C^6H^5.CH^2Cl$ Benzylchlorid $\qquad$ $C^6H^5.CH^2.O.C^2H^3O$ Essigsäure-Benzyläther $\qquad$ $C^6H^5.CH^2.OH$ Benzylalkohol

Sie werden ferner gebildet durch Reduction der entsprechenden Aldehyde mittelst nascirenden Wasserstoffs oder durch Erhitzen derselben mit alkoholischer Kalilauge, z. B.:

$$2C^6H^5.COH + KOH = C^6H^5.CH^2.OH + C^6H^5.CO.OK$$

Benzaldehyd $\qquad$ Benzylalkohol $\qquad$ Benzoës. Kalium

Bei der Oxydation liefern die einatomigen primären aromatischen Alkohole ebenso, wie die entsprechenden Verbindungen der Fettreihe (s. S. 125) zunächst einen Aldehyd und weiter eine einbasische Säure von je gleichem Kohlenstoffgehalte, z. B. liefert:

$C^6H^5.CH^2.OH$ Benzylalkohol $\qquad$ $C^6H^5.COH$ Benzaldehyd $\qquad$ $C^6H^5.CO.OH$ Benzoësäure

Die secundären, die Gruppe CH.OH enthaltenden (s. S. 126) einatomigen aromatischen Alkohole entstehen durch Reduction der entsprechenden Ketone, z. B.:

$C^6H^5.CO.C^6H^5$ Benzophenon — $C^6H^5.CH.OH.C^6H^5$ Benzhydrol

Bei der Oxydation werden sie in Ketone zurückverwandelt.

Benzylalkohol: $C^6H^5.CH^2.OH$, findet sich als Benzoësäure- und Zimmtsäureäther in dem Storax, dem Peru- und Tolubalsam. Der Perubalsam und das Kirschlorbeeröl scheinen kleine Mengen von freiem Benzylalkohol zu enthalten. Künstlich wird er aus Benzylchlorid: $C^6H^5.CH^2Cl$, oder aus Benzaldehyd, wie oben erörtert, erhalten. Er bildet eine farblose, schwach riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,051 bei 14° C., die bei 204° C. siedet.

Phenyläthylalkohol: $C^6H^5.CH^2.CH^2.OH$ (α-Tolylalkohol), durch Reduction des α-Tolylaldehyds: $C^6H^5.CH^2.COH$, entstehend, siedet bei 212° C. Isomer damit sind die Ortho-, Meta- und Para-Tolylalkohole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^2.OH\end{cases}$, welche aus den entsprechenden Chloriden oder Aldehyden, wie oben erörtert, gebildet werden.

Phenylpropylalkohol: $C^6H^5.C^3H^6.OH$, findet sich als Zimmtsäureäther im Storax. Er wird gebildet durch Behandlung von Zimmtalkohol mit Natriumamalgam. Er siedet bei 235° C.

Cuminalkohol: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CH^2.OH\end{cases}$ (Parapropyl- oder Paraisopropylbenzylalkohol), entsteht aus Cuminaldehyd bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge. Er siedet bei 243° C.

Sycocerylalkohol: $C^{18}H^{30}O$, findet sich als Essigsäureäther in dem Harze von *Ficus rubiginosa*. Er bildet feine, bei 90° schmelzende Nadeln.

Alkoholphenole.

Die Alkoholphenole stehen in der Mitte zwischen den Phenolen und den aromatischen Alkoholen, indem sie Hydroxyl sowohl am Benzolkern, als auch in der Seitenkette enthalten. In Folge dessen sind sie zugleich Phenole (s. S. 692) und Alkohole (s. S. 716).

Saligenin: $C^6H^4\begin{cases}CH^2.OH\\OH\end{cases}$ (Ortho-Oxybenzylalkohol), bildet sich aus dem Salicin (s. dort) beim Behandeln mit Emulsin oder Speichel, sowie bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Salicylsäurealdehyd. Es bildet glänzende, bei 82° C. schmelzende, bei 100° sublimirende Tafeln, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blau. Bei der Oxydation geht es in Salicylaldehyd und Salicylsäure über.

Der mit dem Saligenin isomere Para-Oxybenzylalkohol: $C^6H^4\begin{cases}CH^2.OH\\OH\end{cases}$ (1, 4), welcher durch Reduction von Paraoxybenzaldehyd entsteht, bildet farblose, bei 197,5° C. schmelzende Krystalle. Eisenchlorid färbt die Lösung desselben nur vorübergehend blau.

Anisalkohol: $C^6H^4\begin{cases}CH^2.OH\\OCH^3\end{cases}$ (Methyl-Paraoxybenzylalkohol), wird aus Anisaldehyd durch alkoholische Kalilösung gebildet. Er krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, die bei 25° C. schmelzen und bei 258° C. sieden.

k. Aldehyde.

Die aromatischen Aldehyde reihen sich nach ihren Bildungsweisen und nach ihren Eigenschaften eng den Aldehyden der Fettreihe (s. S. 207 u. f.) an. Letzteres ist namentlich in dem Verhalten gegen Sauerstoff und Sauerstoff abgebende Körper, gegen nascirenden Wasserstoff und gegen saure schwefligsaure Alkalien der Fall. Werden die aromatischen Aldehyde der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung ausgesetzt, so gehen sie mit Leichtigkeit in die entsprechenden aromatischen Alkohole und in die zugehörigen aromatischen Säuren über. Es findet hierbei somit gleichzeitig eine Reduction und eine Oxydation statt, z. B.:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{2C^6H^5.COH} + KOH = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C^6H^5-CH^2.OH} + \underset{\text{Benzoës. Kalium}}{C^6H^5-CO.OK}$$

Die Aldehyde der Fettkörperclasse werden unter diesen Bedingungen meist in Aldehydharze verwandelt.

Auch gegen Ammoniak zeigen die aromatischen Aldehyde ein von den Aldehyden aus der Classe der Fettkörper abweichendes Verhalten. Während letztere sich direct, ohne Austritt von Wasser, mit einem Molecül Ammoniak zu Aldehydammoniaken (s. S. 209) vereinigen, findet bei den aromatischen Aldehyden unter den gleichen Bedingungen ein Austritt von Wasser statt, z. B.:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{3C^6H^5.COH} + 2NH^3 = 3H^2O + \underset{\text{Hydrobenzamide}}{(C^6H^5.CH)^3N^2}$$

I. Einfache Aldehyde*).

$C^6H^5.COH$	$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.H\end{cases}$	$C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\COH\end{cases}$
Benzaldehyd	Tolylaldehyde	Cuminaldehyde

Benzaldehyd: C^7H^6O oder $C^6H^5.COH$.

(C: 79,24; H: 5,67; O: 15,09.)

Syn.: Benzoylwasserstoff, Benzoylhydrür, blausäurefreies ätherisches Bittermandelöl.

Geschichtliches. Der Benzaldehyd ist im reinen Zustande zuerst von Liebig und Wöhler im Jahre 1837 dargestellt und bezüg-

*) Aromatische Doppelaldehyde (vergl. S. 226) sind ausser dem Paraphtalsäurealdehyd: $C^6H^4\begin{cases}COH\\COH\end{cases}$, nicht bekannt.

lich seiner Zusammensetzung und seiner Beziehungen zur Benzoësäure näher studirt worden.

Der Benzaldehyd ist bisher nicht fertig gebildet in der Natur vorgefunden worden. Er bildet den Hauptbestandtheil des aus den bitteren Mandeln, den Pfirsich-, Aprikosen-, Kirsch- und Pflaumenkernen, der Rinde und der Blüthe von *Prunus Padus*, den Blättern von *Prunus laurocerasus* und aus vielen amygdalinhaltigen, der Familie der Amygdaleen und Pomaceen angehörenden Pflanzen dargestellten ätherischen Oeles.

Künstlich kann der Benzaldehyd in kleiner oder grösserer Menge auf sehr verschiedene Weise erzeugt werden, z. B. durch Oxydation von Toluol, Xylol, Cumol, Benzylalkohol, Zimmtalkohol, Zimmtaldehyd, Zimmtsäure, Benzoëharz, pflanzlichen und thierischen Eiweisskörpern; durch Erhitzen eines Gemenges von benzoësaurem und ameisensaurem Calcium; durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoësäure und auf Hippursäure; durch Erhitzen von Benzylchlorid mit wässeriger Bleinitratlösung oder von Benzalchlorid unter Druck mit Wasser oder Natronhydrat; etc.

Darstellung. a. Aus Bittermandelöl. Um aus dem Blausäure enthaltenden ätherischen Bittermandelöle (s. dort) reinen Benzaldehyd zu gewinnen, schüttle man dasselbe mit Kalkmilch und etwas Eisenchlorürlösung und unterwerfe alsdann die Masse nach 2- bis 3-tägigem Stehen der Destillation mit Wasserdämpfen. Die Blausäure wird hierbei in Berlinerblau verwandelt. Vollkommen rein resultirt der Benzaldehyd auch, wenn man das ätherische Bittermandelöl mit dem 2- bis 3-fachen Volum einer concentrirten, frisch bereiteten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium schüttelt, die entstehende Krystallmasse auspresst, sie wiederholt mit kaltem Alkohol wäscht und durch eine concentrirte Sodalösung den Benzaldehyd daraus abscheidet. Letzterer ist schliesslich durch directe Destillation oder durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen.

b. Aus Toluol. Zur Darstellung des künstlichen Benzaldehyds dient ausschliesslich das Toluol als Ausgangsmaterial. Letzteres wird zu diesem Zwecke zunächst durch Einwirkung von Chlor in Benzylchlorid: $C^6H^5.CH^2Cl$, bezüglich in Benzalchlorid: $C^6H^5.CHCl^2$ (s. S. 679), übergeführt und diese dann in Benzaldehyd verwandelt.

Um Benzylchlorid in Benzaldehyd zu verwandeln, kocht man in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefässe während 3 bis 4 Stunden ein Gemisch von 1 Thl. Benzylchlorid, 10 Thln. Wasser und 1,4 Thln. Bleinitrat. Während des Kochens lässt man durch den Apparat einen langsamen Strom von Kohlensäureanhydrid streichen. Nach beendigter Einwirkung unterwirft man die Masse direct der Destillation und sammelt den mit den Wasserdämpfen übergegangenen Benzaldehyd.

Die Ueberführung von Benzalchlorid in Benzaldehyd geschieht entweder durch Erhitzen desselben mit Wasser auf 130 bis 140° C., oder besser durch Erhitzen mit Natronhydrat unter Anwendung von Druck:

$$C^6H^5.CHCl^2 + 2\,NaOH = 2\,NaCl + H^2O + C^6H^5.COH.$$

Der auf die eine oder die andere Weise künstlich erzeugte Benzaldehyd ist noch mittelst sauren schwefligsauren Natriums (s. oben) zu reinigen.

Eigenschaften. Der Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm-eigenartig (Bittermandelölgeruch) riechende, brennend-aromatisch schmeckende, nicht giftige Flüssigkeit, welche bei 180° C. siedet. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 1,05. Er brennt mit stark russender Flamme. In Wasser löst er sich nur wenig (etwa 1 : 300), dagegen in allen Mengenverhältnissen in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Durch Sauerstoff und Sauerstoff abgebende Körper geht er leicht in Benzoësäure: $C^6H^5—CO.OH$, durch nascirenden Wasserstoff in Benzylalkohol: $C^6H^5—CH^2.OH$, über. Diese beiden Verbindungen entstehen auch gleichzeitig, wenn Benzaldehyd mit alkoholischer Kalilösung gekocht wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Benzaldehyd mit rother Farbe; beim Erwärmen damit tritt Schwärzung ein. Durch Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure oder in ein kaltes Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure wird Benzaldehyd im Wesentlichen in Meta-Nitrobenzaldehyd: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}COH\\NO^2\end{matrix}\right.$, verwandelt. Letzterer bildet farblose, glänzende, bei 49° C. schmelzende Nadeln. Chlor führt siedenden Benzaldehyd in Benzoylchlorid: $C^6H^5.COCl$, Phosphorpentachlorid in Benzalchlorid: $C^6H^5.CHCl^2$ (Benzylenchlorid, Chlorobenzol, s. S. 679), über.

Saure schwefligsaure Alkalien verbinden sich direct mit Benzaldehyd zu krystallisirbaren Verbindungen, z. B.: $C^6H^5.COH + KHSO^3$, $C^6H^5.COH + NaHSO^3 + 1^1/_2 H^2O$, etc. Schwefelwasserstoff erzeugt in alkoholischer Lösung amorphen Thiobenzaldehyd: $C^6H^5.CSH$. Concentrirtes wässeriges Ammoniak wandelt den Benzaldehyd bei längerer Einwirkung in Hydrobenzamid: $(C^6H^5.CH)^3N^2$, um, welches in farblosen, bei 110° C. schmelzenden, in Wasser unlöslichen Octaëdern krystallisirt. Beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren zerfällt es wieder in Benzaldehyd und Ammoniak. Durch Erhitzen auf 120 bis 130° C. geht es in das isomere, stark basische, giftige Amarin über, welches aus Alkohol in farblosen, bei 100° C. schmelzenden Prismen krystallisirt. Letztere Verbindung entsteht auch beim Einleiten von Ammoniak in alkoholische Benzaldehydlösung. Wird Amarin oder Hydrobenzamid destillirt, so entsteht das um 2 Atome Wasserstoff ärmere, einsäurige Lophin: $C^{21}H^{16}N^2$, welches aus Alkohol in farblosen bei 270° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Lophin zeigt die Eigenthümlichkeit, beim Schütteln mit alkoholischer Kalilösung im Dunkeln zu leuchten.

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzaldehyd oder von Natriumamalgam auf dessen alkoholische Lösung entstehen neben Benzylalkohol zwei isomere Körper, das Hydrobenzoïn und das Isohydrobenzoïn: $C^{14}H^{14}O^2$. Das Hydrobenzoïn (Toluylenglycol) bildet glänzende, sublimirbare, bei 134° C. schmelzende Tafeln, das Isohydrobenzoïn glänzende, bei 119,5° C. schmelzende Prismen. Durch

verdünnte Salpetersäure werden beide Verbindungen zu Benzoïn: $C^{14}H^{12}O^2$, und Benzil: $C^{14}H^{10}O^2$, oxydirt. Das Benzoïn: $C^{14}H^{12}O^2$, entsteht direct aus Benzaldehyd, beim Vermischen desselben mit alkoholischer Cyankaliumlösung; es scheidet sich ferner ab bei der Aufbewahrung des Bittermandelwassers (s. S. 537). Es bildet glänzende, bei 133 bis 134° C. schmelzende, in Wasser, kaltem Alkohol und Aether schwer lösliche Prismen. Durch Reduction geht es in Hydrobenzoïn: $C^{14}H^{14}O^2$, und Desoxybenzoïn: $C^{14}H^{12}O$, durch Oxydation in Benzil: $C^{14}H^{10}O^2$, über. Die Beziehungen zwischen Benzaldehyd, Hydrobenzoïn, Benzoïn, Desoxybenzoïn und Benzil lassen sich vielleicht durch nachstehende Formeln ausdrücken:

$C^6H^5.COH$	$C^6H^5.CH.OH$	$C^6H^5.CH.OH$	$C^6H^5.CH^2$	$C^6H^5.CO$
	|	|	|	|
$C^6H^5.COH$	$C^6H^5.CH.OH$	$C^6H^5.CO$	$C^6H^5.CO$	$C^6H^5.CO$
Benzaldehyd	Hydrobenzoïn	Benzoïn	Desoxybenzoïn	Benzil

Der künstlich dargestellte Benzaldehyd dient besonders zur Herstellung von Bittermandelöl- oder Malachitgrün. Kleine Mengen finden auch in der Liqueurfabrikation und zu Parfümeriezwecken Verwendung. Ueber die Prüfung desselben s. Bittermandelöl.

Bittermandelöl.

Oleum amygdalarum amararum aethereum.

Geschichtliches. Martrès beobachtete im Jahre 1803, dass in den bitteren Mandeln ausser Blausäure und einem fetten Oele noch ein ätherisches Oel vorhanden ist. Die aus diesem ätherischen Oele entstehende Säure erkannte später Stange als Benzoësäure (vergl. Benzaldehyd).

Darstellung. Das Bittermandelöl wird aus den vom fetten Oele befreiten bitteren Mandeln oder Pfirsichkernen ebenso dargestellt wie das Bittermandelwasser (s. S. 535), nur fällt der Zusatz von Alkohol zu der zu destillirenden Masse weg und ist gewöhnlich die anzuwendende Wassermenge eine etwas geringere als zu jenem Zwecke. Das mit dem Wasser übergehende, sich allmälig zu Boden senkende Oel wird von dem Wasser mechanisch getrennt und letzteres alsdann, meist nach Zusatz von etwas Chlornatrium, einer nochmaligen Destillation unterworfen, bei der jedoch nur die ersten Antheile aufgefangen werden.

Die Ausbeute an Bittermandelöl ist nur eine sehr geringe, sie beträgt aus 1000 Thln. bitteren Mandeln etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Thle.

Eigenschaften. Das Bittermandelöl bildet frisch bereitet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche gleichzeitig den starken Geruch nach Benzaldehyd und nach Cyanwasserstoff besitzt. Bei der Aufbewahrung nimmt es allmälig eine gelbe bis gelbbraune Färbung und in Folge einer Bildung von Benzoësäure stark saure Reaction an. Im Wesentlichen besteht es aus Benzaldehyd und Cyanwasserstoff, welche

grösstentheils chemisch zu Benzaldehyd-Cyanwasserstoff: $C^6H^5.COH + HCN$ oder $C^6H^5.CH\langle {OH \atop CN}$, verbunden sind (s. S. 536).

In Folge seines hohen Gehaltes an Cyanwasserstoff wirkt das Bittermandelöl stark giftig. Es ist optisch inactiv. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 1,04 bis 1,05. Der Destillation unterworfen, geht es gegen 180° C. über; die ersten Antheile des Destillates sind am blausäurereichsten, die zuletzt übergehenden dagegen fast blausäurefrei. Als Rückstand verbleiben, namentlich bei längere Zeit aufbewahrtem Oele, Benzoësäure, Benzoïn und harzartige Substanzen. In Wasser löst es sich im Verhältnisse von 1:300; in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen in jeder Menge. Gegen Agentien verhält sich das Bittermandelöl im Allgemeinen wie der reine Benzaldehyd, jedoch werden die Reactionen bisweilen durch die Anwesenheit des Cyanwasserstoffs beeinflusst.

Das Bittermandelöl findet zu arzneilichen Zwecken, in der Liqueurfabrikation und in der Parfümerie Verwendung.

Prüfung. Das ätherische Bittermandelöl bilde eine farblose oder doch nur schwach gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem eigenartigem Geruche. Letzterer tritt besonders hervor, wenn man einen Tropfen des Oeles mit Zucker verreibt oder einen Tropfen in Wasser (1 : 300) löst. Sein specif. Gewicht schwanke zwischen 1,04 und 1,05. In Wasser getropft sinke es unter, ohne sich zu trüben, dagegen schwimme es auf einer Kochsalzlösung von 9 bis 10 Proc. Mit Alkohol, Aether und fettem Mandelöle mische es sich klar in jedem Mengenverhältnisse. Die alkoholische Lösung besitze neutrale oder doch nur schwach saure Reaction: Benzoësäure —. Bei der Destillation im Wasserbade verflüchtige sich nichts von dem zu prüfenden Bittermandelöle: Alkohol, Chloroform —. Letztere Beimengungen würden auch das specifische Gewicht, sowie auch die Löslichkeit in fettem Mandelöle (Alkohol) beeinträchtigen.

Beim Vermischen mit dem 2- bis 3-fachen Volume Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht löse sich das Bittermandelöl klar und ohne Gasentwickelung auf. Ein alkoholhaltiges Präparat würde sich hierbei durch eine stürmische Entwickelung rother Dämpfe, fremde Oele durch Abscheidung öliger Tropfen oder harzartiger Massen zu erkennen geben. Mit Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,5 oder mit rauchender Salpetersäure lässt sich auf diese Weise noch eine Beimengung von 2 bis 3 Proc. Alkohol nachweisen.

Mit dem 2- bis 3-fachen Volume einer concentrirten, frisch bereiteten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, verwandle sich das Bittermandelöl alsbald in eine feste, krystallinische, durchaus nicht schmierige Masse von Benzaldehyd — saurem schwefligsaurem Natrium: $C^6H^5—COH + NaHSO^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$.

Nitrobenzol. Um das ätherische Bittermandelöl auf Nitrobenzol zu prüfen, löse man 0,5 bis 1 g in der 20-fachen Menge Alkohol, verdünne die Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, füge alsdann etwas Zinkfeile, sowie eine zur Wasserstoffentwickelung erforderliche Menge Schwefelsäure zu und überlasse die Masse einige Stunden sich selbst. Nach beendeter Reduction befreie man die filtrirte Flüssigkeit durch Eindampfen von Alkohol, theile sie

dann in 3 Theile und führe die beiden auf S. 537 angegebenen Reactionen aus. Den dritten Theil neutralisire man mit Natronhydrat und versetze ihn alsdann mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium. Die Anwesenheit des durch Reduction aus dem Nitrobenzol gebildeten Anilins wird sich in letzterem Falle durch eine violette Färbung bemerkbar machen.

Zum qualitativen Nachweise des Cyanwasserstoffs im Bittermandelöle schüttle man 5 bis 10 Tropfen davon mit der zehnfachen Menge verdünnter Kalilauge, füge etwas Eisenvitriollösung zu, erwärme das Gemisch und setze alsdann etwas Eisenchloridlösung und schliesslich Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zu. Bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff wird alsdann eine Blaufärbung oder ein blauer Niederschlag von gebildetem Berlinerblau eintreten (vergl. S. 531 u. 532).

Soll der Gehalt an Cyanwasserstoff im ätherischen Bittermandelöle quantitativ bestimmt werden, so wäge man sich etwa 1 g genau davon ab, löse es in der 10- bis 20-fachen Menge Alkohol, füge dieser Lösung 10 g chlorfreien, alkoholischen Ammoniaks, sowie nach kurzem Stehen die Lösung von 1 g salpetersauren Silbers zu, und mache schliesslich das Gemisch mit Salpetersäure sauer. Nachdem sich die Mischung durch Umrühren oder gelindes Erwärmen vollkommen geklärt hat, sammle man das ausgeschiedene Cyansilber auf einem gewogenen Filter (s. I. anorgan. Thl., S. 193), wasche es sorgfältig mit Alkohol und schliesslich mit Wasser aus und trockne es endlich bei 100^0 bis zum constanten Gewichte (vergl. S. 537).

Aldehyde: $C^8H^8O^2$. Aldehyde der Formel $C^8H^8O^2$ sind theoretisch vier möglich: Ortho-, Meta-, Para-Tolylaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\COH\end{cases}$ (1, 2), (1, 3), (1, 4), und Phenylacetaldehyd: $C^6H^5—CH^2.COH$ (α-Tolylaldehyd). Diese Aldehyde bilden farblose, dem Benzaldehyd ähnliche Flüssigkeiten.

Cuminaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\COH\end{cases}$ (1, 4) (Cuminol), findet sich neben Cymol im römischen Kümmelöle, dem Oele von *Cuminum cyminum*, sowie auch im flüchtigen Oele der Samen des Wasserschierlings, *Cicuta virosa*. Um ihn aus diesen Oelen abzuscheiden, schüttelt man dieselben mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, presst die sich ausscheidenden Krystalle der Doppelverbindung ab und destillirt sie mit Sodalösung. Der Cuminaldehyd ist ein farbloses, aromatisch riechendes, bei $236,5^0$ C. siedendes Oel. Durch schwache Oxydationsmittel, wie atmosphärischen Sauerstoff, verdünnte Lösung von übermangansaurem Kalium, wird er in Cuminsäure: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CO.OH\end{cases}$, durch Chromsäure dagegen in Terephtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)^2$, verwandelt. Alkoholische Kalilösung führt ihn in Cuminalkohol (s. S. 717) und in Cuminsäure über.

II. Oxyaldehyde.

$C^6H^4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$ Oxybenzaldehyde

$C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\COH\end{cases}$ Dioxybenzaldehyde

Die Aldehyde der aromatischen Oxysäuren — Oxyaldehyde — enthalten gleichzeitig die Aldehydgruppe: COH, und eine oder mehrere

Hydroxylgruppen: OH. Da die Hydroxylgruppen sich im Verein mit der Aldehydgruppe direct am Benzolkern befinden, so zeigen die Oxyaldehyde gleichzeitig den Charakter der Aldehyde und den der Phenole (vergl. S. 692 u. f.).

Die Oxyaldehyde werden künstlich dargestellt durch Einwirkung von Chloroform und concentrirter Kali- oder Natronlauge auf Phenole, z. B.:

$$C^6H^5.OH + CHCl^3 + 4KOH = C^6H^4\begin{cases}OK\\COH\end{cases} + 3KCl + 3H^2O$$

Phenol — Kaliumoxybenzaldehyd

Aus den zunächst gebildeten Alkaliverbindungen können die Aldehyde leicht durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether abgeschieden werden.

Ortho-Oxybenzaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$ (1, 2).

Syn.: *Acidum salicylosum*, Salicylsäurealdehyd, Salicylaldehyd, salicylige Säure.

Der Salicylaldehyd findet sich in den Blüthen, den Blättern und dem Wurzelstocke von *Spiraea ulmaria* und von anderen krautartigen Spiraeaarten. Er kommt ferner vor in der Wurzel und dem Stengel von *Crepis foetida*, sowie in den auf Weiden und Pappeln lebenden Larven von *Chrysomela populi*. Er wird gebildet bei der Oxydation von Saligenin (s. S. 717), Populin und Salicin, sowie neben Para-Oxybenzaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Phenol (s. oben).

Um Salicylaldehyd darzustellen, unterwirft man ein Gemisch aus 3 Thln. Salicin, 3 Thln. $K^2Cr^2O^7$, 36 Thln. Wasser und $4\frac{1}{2}$ Thln. H^2SO^4 der Destillation und sammelt das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel. An Stelle von reinem Salicin kann auch wässeriges Weidenrindenextract *Extractum salicis*, Verwendung finden.

Am leichtesten wird der Salicylaldehyd nach Reimer in folgender Weise dargestellt: Zu einer auf 50 bis 60° erwärmten, in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindlichen Lösung von 20 Thln. Natronhydrat und 10 Thln. Phenol in 30 bis 35 Thln. Wasser lässt man allmälig 15 Thle. Chloroform unter fortwährendem Schütteln fliessen. Ist die erste heftige Einwirkung, welche durch Abkühlung zu mässigen ist, vorüber, so führt man die Einwirkung durch $\frac{1}{2}$-stündiges Kochen zu Ende, destillirt dann das unzersetzte Chloroform ab und fügt schliesslich Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zu. Der gebildete, als Oel abgeschiedene Salicylaldehyd wird hierauf mit Wasserdämpfen überdestillirt, indem man in die mit Salzsäure angesäuerte, zum Sieden erhitzte Masse Wasserdampf eintreten lässt. Der gleichzeitig gebildete Para-Oxybenzaldehyd verbleibt im Destillationsrückstande. Von dem anhaftenden Phenole ist der Salicylaldehyd durch Ueberführung in die schwer lösliche Doppelverbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium leicht zu trennen. Zu diesem Zwecke löst man ihn in Aether, bezüglich schüttelt das wässerige Destillat

mit Aether aus, fügt der ätherischen Lösung eine concentrirte wässerige Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium zu, schüttelt tüchtig durch, sammelt die ausgeschiedene krystallinische Masse, presst sie und scheidet daraus durch verdünnte Schwefelsäure den Salicylaldehyd ab. Letzterer ist schliesslich nach dem Trocknen durch Rectification zu reinigen.

Eigenschaften. Der Salicylaldehyd ist eine farblose, aromatisch-bittermandelölartig riechende, brennend schmeckende, ölige Flüssigkeit, welche bei 196° C. siedet und bei — 20° C. erstarrt. Das specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 1,172. In Wasser löst er sich in beträchtlicher Menge, und zwar mit neutraler Reaction. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung intensiv violett. Der Salicylaldehyd vereinigt die Eigenschaften eines Aldehyds und eines Phenols. Mit sauren schwefligsauren Alkalien liefert er daher krystallisirbare Doppelsalze, und mit starken Basen in Wasser leicht lösliche Metallverbindungen. Alkoholische Kupferacetatlösung scheidet beim Vermischen mit Salicylaldehyd grüne Krystalle der Verbindung $[C^6H^4(COH)O]^2Cu$ ab. Durch Reduction geht der Salicylaldehyd in Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure über.

Der Salicylaldehyd findet eine Anwendung zu Parfümeriezwecken.

Para-Oxybenzaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$ (1, 4), entsteht neben Salicylaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf Phenol (s. oben), ferner beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Salzsäure auf 200° C. Er krystallisirt in farblosen, sublimirbaren, bei 116° C. schmelzenden Nadeln, welche leicht in heissem Wasser löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung schmutzig violett.

Anisaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\COH\end{cases}$ (Methyl-Paraoxybenzaldehyd), entsteht durch Oxydation des in verschiedenen ätherischen Oelen (s. dort) enthaltenen Anethols mit verdünnter Salpetersäure oder mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Er ist ein farbloses, gewürzhaft riechendes, bei 248° C. siedendes Oel.

Dioxybenzaldehyd: $C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\COH\end{cases}$ (Protocatechualdehyd), entsteht beim Erhitzen von Vanillin und von Piperonal mit verdünnter Salzsäure auf 200° C.; ferner bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Brenzcatechin. Er bildet farblose, glänzende, in Wasser leicht lösliche, bei 150° C. schmelzende Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird.

Vanillin: $C^8H^8O^3$ oder $C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\COH\end{cases}$.

Methylprotocatechualdehyd.

Das Vanillin bildet den riechenden und wirksamen Bestandtheil (etwa 2 Proc.) der Vanilleschoten. Es findet sich ferner in sehr kleiner Menge in gewissen Rohrzuckern und in der Siam-Benzoë. Künstlich entsteht es durch Zerlegung des Coniferins: $C^{16}H^{22}O^8 + 2H^2O$ (s. unten),

durch Oxydation des Eugenols: $C^{10}H^{12}O^{2}$, und durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Guajacol (s. S. 708).

Darstellung. Da das in den Vanilleschoten enthaltene Vanillin sich zum Theil an der Aussenfläche derselben in Gestalt von glänzenden weissen Nadeln absetzt, so lässt es sich in kleiner Menge schon auf mechanischem Wege gewinnen. In beträchtlicherer Menge wird es erhalten, wenn man die zerkleinerte Vanille mit Aether auszieht, den ätherischen Auszug durch Abdestilliren von Aether befreit und den hierbei verbleibenden Rückstand, wie unten erörtert, durch Umkrystallisation reinigt.

Aus Coniferin. Um das Vanillin aus dem in dem Cambialsafte der Nadelhölzer vorkommenden, der Gruppe der Glycoside angehörenden Coniferin: $C^{16}H^{22}O^{8} + 2H^{2}O$, darzustellen, löst man 10 Thle. davon in heissem Wasser, lässt die concentrirte Lösung in einem dünnen Strahle in eine mässig warme Mischung von 10 Thln. Kaliumbichromat, 15 Thln. Schwefelsäure und 80 Thln. Wasser fliessen und erwärmt das Ganze etwa 3 Stunden lang am Rückflusskühler bis zum Sieden. Das hierbei gebildete Vanillin wird alsdann entweder nach der Filtration mit Aether ausgezogen, oder direct durch Destillation mit Wasserdämpfen isolirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibt das Vanillin als ein gelbes, nach einigen Tagen krystallinisch erstarrendes Oel, welches durch Umkrystallisation aus Wasser, unter Anwendung einer geringen Menge von Thierkohle, zu reinigen ist.

Bei dieser Bereitungsweise wird das Coniferin durch die Schwefelsäure zunächst in Traubenzucker und Coniferylalkohol gespalten und letzterer alsdann durch das Oxydationsgemisch in Vanillin übergeführt:

$$\underset{\text{Coniferin}}{C^{16}H^{22}O^{8}} + H^{2}O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Coniferylalkohol}}{C^{10}H^{12}O^{3}}$$

$$\underset{\text{Coniferylalkohol}}{C^{10}H^{12}O^{3}} + O = \underset{\text{Vanillin}}{C^{8}H^{8}O^{3}} + \underset{\text{Aldehyd}}{C^{2}H^{4}O}$$

Aus Eugenol. Zur Darstellung des Eugenols aus dem ätherischen Gewürznelkenöle, dessen Hauptbestandtheil es ausmacht, schüttelt man die ätherische Lösung des Oeles (1 : 3) mit schwacher Kalilauge und scheidet dann aus der so erzielten wässerigen Lösung von Eugenolkalium: $C^{10}H^{11}KO^{2}$, das Eugenol durch Salzsäure ab. Die dem Eugenol beigemengten Kohlenwasserstoffe bleiben in dem Aether gelöst. Das reine Eugenol wird hierauf durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetoeugenol: $C^{10}H^{11}(C^{2}H^{3}O)O^{2}$, eine ölige, bei 270° C. siedende Flüssigkeit verwandelt und diese in sehr verdünnter Lösung mit einer sehr schwachen Lösung von übermangansaurem Kalium oxydirt. Nach beendeter Oxydation wird die Flüssigkeit filtrirt, alsdann mit Kalihydrat alkalisch gemacht und eingedampft, um das zunächst gebildete Acetovanillin in Vanillin überzuführen. Letzteres wird schliesslich, nach dem Ansäuern der Flüssigkeit, durch Ausschütteln mit Aether isolirt. Neben Vanillin wird hierbei stets etwas Vanillinsäure (s. unten) gebildet, welche von ersterem durch Schütteln der ätherischen Lösung mit einer wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, die nur das Vanillin aufnimmt, getrennt werden kann.

Eigenschaften. Das Vanillin krystallisirt in sternförmig gruppirten, angenehm vanilleartig riechenden und schmeckenden Nadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und in Aether löslich sind. Es schmilzt bei 80 bis 81° C. und sublimirt

bei höherer Temperatur. Das Vanillin zeigt ebenso wie alle Oxyaldehyde gleichzeitig den Charakter eines Phenols und eines Aldehydes. Mit Basen liefert es salzartige Verbindungen. Nascirender Wasserstoff führt es in Vanillinalkohol: $C^8H^{10}O^3$, Oxydationsmittel in Vanillinsäure: $C^8H^8O^4$, über, welche beide in farblosen, bei 104° C., bezüglich bei 211° C. schmelzenden Nadeln krystallisiren. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt das Vanillin in Protocatechusäure: $C^6H^3(OH)^2CO.OH$. Nachstehende Formeln mögen die Beziehungen zwischen Eugenol, Coniferylalkohol, Vanillin, Vanillinalkohol und Vanillinsäure erläutern:

$$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\C^3H^5\end{cases}\quad C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\C^3H^4.OH\end{cases}\quad C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\COH\end{cases}\quad C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\CH^2.OH\end{cases}$$

Eugenol $C^{10}H^{12}O^2$ — Coniferylalkohol $C^{10}H^{12}O^3$ — Vanillin $C^8H^8O^3$ — Vanillinalkohol $C^8H^{10}O^3$

$$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\CO.OH\end{cases}$$

Vanillinsäure $C^8H^8O^4$

Eisenchlorid färbt das Vanillin und seine Lösung blau.

Das Vanillin findet als Ersatz von Vanille Verwendung.

1. Aromatische Säuren.

Die aromatischen Säuren leiten sich von dem Benzol und seinen Homologen durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Carboxyl: CO.OH, in einer ähnlichen Weise ab, wie die Säuren der Fettkörperclasse von dem Sumpfgas und dessen Homologen (s. S. 233). Je nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen unterscheidet man auch bei den aromatischen Säuren zwischen ein-, zwei-, dreiund mehrbasischen, oder zwischen Mono-, Di-, Tri- und Polycarbonsäuren, z. B.:

$C^6H^5—CO.OH$	$C^6H^4(CO.OH)^2$	$C^6H^3(CO.OH)^3$	$C^6(CO.OH)^6$
Einbas. Säure	Zweibas. Säure	Dreibas. Säure	Sechsbas. Säure
Monocarbonsäure	Dicarbonsäure	Tricarbonsäure	Hexacarbonsäure

Die aromatischen Säuren sind feste, krystallisirbare, meist sublimirbare Körper, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Durch Reduction mittelst Natriumamalgam oder Zinkstaub werden einige zu Aldehyden, bezüglich Alkoholen reducirt. Concentrirte Jodwasserstoffsäure führt sie beim Erhitzen in Kohlenwasserstoffe über. Letztere Verbindungen werden auch gebildet, wenn man die aromatischen Säuren mit Natronkalk erhitzt (vergl. S. 670 u. 673).

Phosphorpentachlorid führt die aromatischen Säuren in Säurechloride über, z. B.:

$$C^6H^5—CO.OH + PCl^5 = C^6H^5—COCl + POCl^3 + HCl$$

Die Wasserstoffatome des in den aromatischen Säuren enthaltenen Benzolkerns können mit derselben Leichtigkeit wie die des Benzols selbst, durch Chlor, Brom, Jod, sowie durch die Gruppen NO^2, NH^2, SO^3H, OH, N^2 (Diazogruppe) ersetzt und sie auf diese Weise in **substituirte aromatische Säuren** übergeführt werden.

I. Einbasische Säuren.

(Monocarbonsäuren.)

C^6H^5—CO.OH	C^7H^7—CO.OH	C^8H^9—CO.OH	C^9H^{11}—CO.OH
Benzoësäure	Tolylsäuren	Mesitylens.	Durylsäure
	Phenylessigs.	Xylylsäuren	Cuminsäure
		Aethylbenzoës.	
		Phenylpropions.	

Die in vorstehenden Säuren enthaltene Carboxylgruppe kann entweder direct an ein Kohlenstoffatom des Benzolkerns gebunden sein, oder sie befindet sich in einer der Fettkörperclasse angehörenden Seitenkette, z. B.:

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases} \qquad C^6H^5—CH^2—CO.OH$$

Tolylsäure — Phenylessigsäure

Von obigen einbasischen Säuren ist bisher nur die Benzoësäure im freien Zustande und in Gestalt von Aethern in der Natur aufgefunden worden. Künstlich können dieselben dagegen auf mannigfache Weise erzeugt werden. Von den zahlreichen allgemeinen Bildungsweisen dieser Körper mögen im Nachstehenden nur die wichtigsten Erwähnung finden:

1) Entsprechend den einbasischen Fettsäuren (s. S. 125 und 126) durch Oxydation der correspondirenden einatomigen primären aromatischen Alkohole und der aromatischen Aldehyde.

2) Durch Zersetzung aromatischer Nitrile durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung oder mit starker Salzsäure (vergl. S. 234).

3) Durch Oxydation der Alkylbenzole mit verdünnter Salpetersäure (s. S. 673 u. 674).

4) Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol und seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Es entstehen hierbei zunächst die Chloride der betreffenden Säuren, welche dann durch Kochen mit Wasser in die Säure selbst verwandelt werden, z. B.:

$$\underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + COCl^2 = \underset{\text{Benzoylchlorid}}{C^6H^5—COCl} + HCl$$

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C^6H^5—COCl} + H^2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C^6H^5—CO.OH} + HCl$$

Neben den Säurechloriden entstehen hierbei auch aromatische Ketone, indem erstere unter diesen Bedingungen mit unverändertem Kohlenwasserstoff in weitere Reaction treten, z. B.:

$$C^6H^5—COCl + C^6H^6 = C^6H^5—CO—C^6H^5 + HCl$$

Benzoylchorid Benzol Benzopheuon

5) Durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäureanhydrid auf die Brom- oder Jodsubstitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe, z. B.:

$$C^6H^5Br + 2Na + CO^2 = C^6H^5—CO.ONa + NaBr$$

Brombenzol Benzoës. Natrium

6) Durch Schmelzen der Natrium- oder Kaliumsalze der Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe mit ameisensaurem Natrium, z. B.:

$$C^6H^5.SO^3Na + H—CO.ONa = C^6H^5—CO.OH + Na^2SO^3$$

Benzolsulfosaures Natrium, Ameisensaures Natrium, Benzoësäure

Benzoësäure: $C^7H^6O^2$ oder $C^6H^5—CO.OH$.

(C: 68,85; H: 4,92; O: 26,23.)

Acidum benzoïcum, Phenylameisensäure.

Geschichtliches. Die Benzoësäure wird schon von Blaise de Vigenére in seinem *Traité du feu et du sel* (1608) erwähnt. Kurze Zeit darauf gab Turquet de Mayerne eine Anleitung zur Darstellung derselben durch Sublimation — *Flores Benzoës* —. Ihre Bereitung auf nassem Wege, durch Kochen von Benzoëharz mit Kalkmilch und Zerlegen des so gebildeten Kalksalzes durch Salzsäure, lehrte Scheele im Jahre 1775. Als Säure wurde sie von Lemery (1675) und später von Lichtenstein (1782) charakterisirt. Liebig (1829) unterschied die Benzoësäure von der Hippursäure, mit der sie längere Zeit identificirt wurde, und stellte in Gemeinschaft mit Wöhler (1832) ihre Zusammensetzung fest.

Vorkommen. Die Benzoësäure findet sich theils im freien Zustande, theils als zusammengesetzte Aether im Benzoëharz (bis zu 18 Proc.), im Perubalsam, im Tolubalsam, im Opobalsam, im Storax, im Drachenblute und in anderen Harzen. Auch im Castoreum, in dem Ilang-Ilangöl, dem ätherischen Oele von *Cananga odoratissima*, in den Preisselsbeeren, in dem Steinklee, dem Waldmeister, in *Holcus odoratus, Anthoxantum odoratum, Salvia sclarea* und in verschiedenen anderen Pflanzen ist Benzoësäure aufgefunden worden.

Bildung. Die Benzoësäure tritt als Zersetzungsproduct zahlreicher aromatischer Verbindungen auf. Sie entsteht, ausser nach den im Vorstehenden erörterten allgemeinen Bildungsweisen, durch Oxydation von Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzylchlorid, Toluol, Zimmtsäure, sowie von allen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren, welche sich vom Benzol durch Ersatz von nur einem Wasserstoffatom durch einwerthige organische Reste ableiten, mittelst verdünnter

Salpetersäure oder Chromsäure. Sie wird ferner gebildet bei der Oxydation der Eiweisskörper, der Spaltung der Hippursäure, des Populins und des Cocaïns, der Zersetzung der Phtalsäure, des Benzotrichlorids etc.

Zur Darstellung der Benzoësäure dienen das Benzoëharz, die Hippursäure, die Phtalsäure und das Benzotrichlorid.

Darstellung. a. Aus Benzoëharz. Die Darstellung der Benzoësäure aus dem Benzoëharz geschieht entweder durch directe Sublimation oder auf nassem Wege durch Krystallisation.

1) Sublimirte Benzoësäure; *Acidum benzoicum sublimatum, Flores Benzoës.* Gepulverte, bei 50 bis 60° C. getrocknete Benzoë — am geeignetsten Palembenzoë, die mehr als 10 Proc. Benzoësäure enthält — werde mit etwa der gleichen Gewichtsmenge trocknen grobkörnigen Sandes gemischt und dieses Gemisch alsdann in einer 1 cm dicken Schicht auf dem Boden eines flachen, mit Rand versehenen, eisernen oder dünnen irdenen Gefässes ausgebreitet. Ueber letzteres lege man sodann eine Scheibe porösen oder fein durchlöcherten Papieres, um das Zurückfallen der sublimirten Krystalle in das erweichte Benzoëharz zu verhüten, und überdecke hierauf das Sublimationsgefäss durch Binden oder Kleben mit einem kegelförmigen, aus festem Papier gefertigten Hute. Den auf diese Weise vorgerichteten Apparat stelle man auf ein flaches Sandbad oder senke ihn geeigneter in ein Luftbad ein (Fig. 75) und erhitze hierauf das Benzoëgemisch langsam und anhaltend auf 150 bis 180° C. Die sublimirenden Benzoësäurekrystalle setzen sich grösstentheils auf der Innenseite des Papierhutes an und können somit nach Beendigung der Sublimation und nach dem Erkalten des Apparates leicht gesammelt werden. An Stelle des Papierhutes kann auch ein Cylinder oder ein Kasten aus Pappe oder aus Holz, welcher auf das Sublimationsgefäss mittelst eines Weissblechansatzes aufzukleben ist (Fig. 76), Verwendung finden.

Fig. 75.



Obschon die Benzoësäure bereits bei 120 bis 121° C. schmilzt und bei 145° C. lebhaft sublimirt, ist zu ihrer Gewinnung aus Benzoëharz doch ein anhaltendes Erhitzen auf 150 bis 180° C. erforderlich, da das erweichende Benzoëharz die Benzoësäure einhüllt. Eine Temperatur über 180° C. ist bei der Sublimation möglichst zu vermeiden, da anderenfalls die sublimirende Benzoësäure durch empyreumatische Zersetzungsproducte des Benzoëharzes braun gefärbt wird. Auch bei Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln ist es unmöglich, durch directe Sublimation die gesammte Menge der Benzoësäure zu gewinnen, welche in dem angewendeten Harze enthalten ist. Die Ausbeute ist je nach der Qualität des verwendeten Benzoëharzes eine sehr wechselnde. Da es sogar Benzoësorten

giebt, die wenig oder gar keine Benzoësäure, sondern an deren Stelle Zimmtsäure enthalten, so ist es häufig von Wichtigkeit, sich durch einen Vorversuch von der Qualität derselben zu überzeugen. Zu diesem Zwecke unterwerfe man

Fig. 76.



eine kleine Probe der zu prüfenden Benzoë zwischen zwei Uhrgläsern, welche durch eine Scheibe porösen Filtrirpapieres von einander getrennt sind, auf dem Sandbade oder im Luftbade der Sublimation und bestimme hierdurch annähernd die zu erwartende Ausbeute.

Zweckmässiger lässt sich die sublimirte Benzoësäure darstellen, indem man dieselbe der Benzoë zunächst auf nassem Wege (s. unten) entzieht, sie nach dem Trocknen mit einer gleichen Gewichtsmenge trocknen, gepulverten Benzoëharzes mischt und dieses Gemenge dann wie oben erörtert der Sublimation unterwirft.

2) **Auf nassem Wege, durch Krystallisation dargestellte Benzoësäure**, *Acidum benzoïcum crystallisatum.* 4 Thle. gepulverten Benzoëharzes (Palembenzoë) werden mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Thln. Aetzkalk, welcher zuvor durch Besprengen mit Wasser in pulveriges Calciumhydroxyd verwandelt ist, gemischt und mit 40 bis 50 Thln. Wasser einige Zeit digerirt. Hierauf koche man das Gemisch, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers und unter häufigem Umrühren, etwa eine Stunde lang, colire sodann die Masse, koche den Rückstand noch einmal mit 20 bis 30 Thln. Wasser aus und wasche das Ungelöste mit wenig heissem Wasser nach. Die auf diese Weise erzielten Lösungen von benzoësaurem Calcium:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{2\,C^6H^5\text{—}CO.OH} + Ca(OH)^2 = \underset{\text{Benzoësaures Calcium}}{(C^6H^5\text{—}CO.O)^2Ca} + 2\,H^2O$$

werden mit einander gemischt, filtrirt, alsdann auf 10 Thle. eingedampft und mit roher Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt:

$$\underset{\text{Benzoësaures Calcium}}{(C^6H^5\text{—}CO.O)^2Ca} + 2\,HCl = CaCl^2 + \underset{\text{Benzoësäure}}{2\,C^6H^5\text{—}CO.OH}$$

Die nach dem vollständigen Erkalten ausgeschiedene Benzoësäure werde gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, gepresst und aus der 20-fachen Menge kochenden Wassers, eventuell unter Zusatz einer kleinen Menge reiner Thierkohle, umkrystallisirt. Die auf diese Weise gereinigte Benzoësäure werde nach dem Erkalten der kochend heiss filtrirten Lösung gesammelt und nach dem Pressen zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

b. **Aus Hippursäure. Harnbenzoësäure**, *Acidum benzoïcum ex urina paratum.* Um aus Hippursäure, welche sich in Gestalt ihres Natrium- und Calciumsalzes im Harne der Pflanzenfresser findet, Benzoësäure zu gewinnen,

lässt man Pferde- und Rinderharn durch mehrtägiges Stehenlassen in Gruben faulen, klärt ihn alsdann in Bottichen mit Kalkmilch, dampft die klare Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein und scheidet die Benzoësäure nach abermaliger Filtration durch Salzsäure aus.

Die in dem Harne enthaltene Hippursäure wird durch Fäulniss in Benzoësäure und Glycocoll zerlegt:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{\begin{array}{l}NH.CO-C^6H^5\\ |\\ CH^2-CO.OH\end{array}} + H^2O = \underset{\text{Glycocoll}}{\begin{array}{l}NH^2\\ |\\ CH^2-CO.OH\end{array}} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C^6H^5-CO.OH}$$

Die gleiche Spaltung bewirken auch starke Basen und starke Säuren.

Um das Eindampfen grösserer Harnmengen zu vermeiden, scheidet man bisweilen auch aus dem gefaulten und mit Kalkmilch geklärten Harne zunächst den Kalküberschuss durch Kohlensäure ab und fällt alsdann die Benzoësäure mit Eisenchloridlösung aus. Das gebildete benzoësaure Eisen wird gesammelt, gewaschen und mit Salzsäure zerlegt. Das Filtrat davon liefert nach der Neutralisation, durch Eisenchloridzusatz neue Mengen desselben Niederschlages. Die auf die eine oder die andere Weise gewonnene rohe Benzoësäure wird durch Umkrystallisation oder Destillation mit Wasserdämpfen oder durch Ueberführung in das Kalksalz und Wiederabscheidung durch Salzsäure gereinigt. 500 Thle. Harn liefern 1 Thl. Benzoësäure.

c. Aus Phtalsäure. Das Calciumsalz der Ortho-Phtalsäure wird zur Ueberführung in benzoësaures Calcium mit $1/5$ Thl. Calciumhydroxyd gemengt und alsdann einige Stunden bei Luftabschluss auf 300 bis 350° erhitzt:

$$\underset{\text{Phtalsaures Calcium}}{2\,C^6H^4\left\{\begin{array}{l}CO.O\\CO.O\end{array}\right\}Ca} + Ca(OH)^2 = 2\,CaCO^3 + \underset{\text{Benzoësaures Calcium}}{(C^6H^5-CO.O)^2Ca}$$

Das auf diese Weise gebildete benzoësaure Calcium wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt.

d. Aus Benzotrichlorid. Durch Erhitzen mit Wasser auf 140 bis 150° C. oder durch längeres Kochen mit Wasser am Rückflusskühler wird das Benzotrichlorid (s. S. 679) in Benzoësäure verwandelt:

$$\underset{\text{Benzotrichlorid}}{C^6H^5-CCl^3} + 2\,H^2O = 3\,HCl + \underset{\text{Benzoësäure}}{C^6H^5-CO.OH}$$

Die gleiche Umsetzung wird bewirkt, wenn man Benzotrichlorid mit wenig Essigsäure und Chlorzink am Rückflusskühler erhitzt und alsdann die zur Bildung der Benzoësäure nöthige Wassermenge zufliessen lässt.

Eigenschaften. Die Benzoësäure krystallisirt und sublimirt in farblosen, undurchsichtigen, weichen, biegsamen, atlasglänzenden Nadeln oder Blättern. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in sechsseitigen Säulen. Die reine Benzoësäure ist geruchlos; die officinelle, durch Sublimation aus Benzoëharz bereitete, besitzt in Folge einer geringen Beimengung von ätherischem Oel und von empyreumatischen Zersetzungsproducten einen angenehmen, eigenartig-aromatischen Geruch, während der aus Harn dargestellten Säure ein unangenehmer, an Harn erinnernder Geruch hartnäckig anhaftet. Die Benzoësäure schmilzt bei 120 bis 121° C., geringe Verunreinigungen erniedrigen jedoch den Schmelzpunkt sehr beträchtlich. Sie siedet ohne Zersetzung bei 249 bis 250° C., subli-

mirt jedoch schon bei weit niedrigerer Temperatur (lebhaft schon bei 145° C.). Die Dämpfe der Benzoësäure greifen die Schleimhäute stark an. Mit Wasserdämpfen lässt sie sich leicht verflüchtigen.

Die Benzoësäure löst sich ziemlich leicht in siedendem (1 : 17), weniger leicht in kaltem Wasser (bei 15° C. 1 : 500) zu einer sauer reagirenden, etwas stechend schmeckenden Flüssigkeit. 100 Thle. Alkohol von 90 bis 91 Proc. lösen bei 15° C. 42 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol 47 Thle.; 100 Thle. Aether 32 Thle. Benzoësäure. Auch in Schwefelkohlenstoff, in Chloroform, in Benzol und in fetten und ätherischen Oelen ist die Benzoësäure, namentlich in der Wärme, ziemlich leicht löslich.

Die Benzoësäure vermag Fäulniss und Gährung zu verhindern. Concentrirte Schwefelsäure löst reine Benzoësäure, namentlich bei gelinder Erwärmung, ohne Färbung und ohne Zersetzung auf. Bei der Verdünnung mit Wasser scheidet sie sich daher unverändert wieder ab. Schwefelsäureanhydrid oder rauchende Schwefelsäure erzeugen hauptsächlich Metasulfobenzoësäure: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\SO^3H\end{cases}$ (1, 3). Starke Salpetersäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, sowie Salpeter und Schwefelsäure führen die Benzoësäure in ein Gemisch von Ortho-, Meta- und Para-Nitrobenzoësäure: $C^6H^4(NO^2)—CO.OH$, über, in welchem die Metaverbindung besonders vorwiegt.

Die Orthonitrobenzoësäure bildet farblose, bei 147° C. schmelzende Prismen; die Metanitrobenzoësäure farblose, bei 141° C. schmelzende Nadeln oder Blättchen; die Paranitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure) gelbliche, bei 240° C. schmelzende Blättchen. Von den entsprechenden, durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure entstehenden Amidobenzoësäuren: $C^6H^4(NH^2)—CO.OH$, bildet die Orthoamidobenzoësäure (Anthranilsäure) farblose, bei 144° C. schmelzende Prismen; die Metaamidobenzoësäure farblose, bei 174° C. schmelzende Nadeln; die Paraamidobenzoësäure (Amidodracylsäure) glänzende, bei 186 bis 187° C. schmelzende Nadeln.

Von Oxydationsmitteln wird die Benzoësäure nur schwierig angegriffen. Chlor, ebenso Brom erzeugen Metachlorbenzoësäure: $C^6H^4Cl—CO.OH$, bezüglich Metabrombenzoësäure: $C^6H^4Br—CO.OH$. Phosphorpentachlorid führt die Benzoësäure in das bei 199° C. siedende, stechend riechende Benzoylchlorid: $C^6H^5—COCl$, über.

Durch Reduction (Natriumamalgam) wird die Benzoësäure zunächst in Benzaldehyd: $C^6H^5—COH$, und weiter in Benzylalkohol: $C^6H^5—CH^2.OH$, verwandelt. Durch Erhitzen mit viel Jodwasserstoffsäure geht sie in Heptan: C^7H^{16}, und in Hexan: C^6H^{14}, über.

Erkennung. Die Benzoësäure charakterisirt sich zunächst durch ihre physikalischen Eigenschaften: das Aeussere, den Schmelzpunkt, die leichte Flüchtigkeit beim Erhitzen, die Löslichkeitsverhältnisse etc. Bleiacetat- und Silbernitratlösung bewirken in einer kalt gesättigten Auflösung der Benzoësäure keine Fällung, letztere tritt dagegen ein, sobald die freie Säure durch Ammoniak neutralisirt wird.

Die Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes bringt in einer Auflösung von Benzoësäure eine voluminöse, gelbrothe Fällung von benzoësaurem Eisenoxyd hervor. Wird die freie Säure zuvor genau durch Ammoniak gesättigt, so wird alles Eisensalz gefällt, während anderenfalls ein Theil davon in Lösung bleibt.

Ueber das sonstige Verhalten des benzoësauren Eisenoxyds s. dort.

Anwendung. Die Benzoësäure findet als solche und in Gestalt einiger ihrer Salze arzneiliche Anwendung. Die technisch gewonnene Säure dient besonders zur Herstellung von gewissen Anilinfarben, zur Befestigung von Mordants in der Zeugdruckerei und Seidenfärberei, zur Herstellung von Verbandwatte und von antiseptischen Verbänden etc.

Officinelle Benzoësäure.

Wie bereits erwähnt, soll zu arzneilichen Zwecken nur die durch Sublimation aus Benzoëharz bereitete Benzoësäure arzneiliche Anwendung finden *). Es kennzeichnet sich dieselbe durch einen eigenartigen, angenehm aromatischen Geruch. Bei längerer Aufbewahrung nimmt sie in Folge einer Verharzung des ihr beigemengten ätherischen Oeles eine gelbliche bis bräunliche Farbe an. Mit wenig Ammoniakflüssigkeit liefert sie eine gelbliche, nicht vollkommen klare Lösung, ebenso wird sie von concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung mit bräunlicher Farbe gelöst. Reine Benzoësäure, ebenso auch die Mehrzahl der technisch gewonnenen Benzoësäuren liefern mit Ammoniakflüssigkeit und mit concentrirter Schwefelsäure ungefärbte, klare Lösungen.

Prüfung. Die officinelle Benzoësäure bilde farblose oder doch nur schwach gelblich gefärbte, glänzende, vollkommen flüchtige Nadeln oder Blättchen von angenehm-aromatischem, durchaus nicht harnartigem Geruche. Sie löse sich vollständig in 20 Thln. kochenden Wassers, 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc., 4 Thln. Aether und in 18 Thln. siedenden Schwefelkohlenstoffs. Concentrirte Schwefelsäure löse sie bei gelinder Erwärmung ohne Brausen auf zu einer farblosen oder doch nur schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Eine Beimengung von Hippursäure, von Citronensäure, von Weinsäure, von Zucker etc. würde hierbei eine Schwärzung und Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid, eine Beimengung von Oxalsäure, die Entwickelung von Kohlenoxyd und von Kohlensäureanhydrid bewirken.

Eisenchlorid verursache in der wässerigen Benzoësäurelösung weder Färbung noch Fällung: Salicylsäure etc. —.

Zimmtsäure. Manche Benzoësorten enthalten reichliche Mengen von Zimmtsäure, welche bei der Darstellung der Benzoësäure, namentlich auf nassem Wege, zum Theil aber auch bei der Sublimation sich derselben beimengen. Zum Nachweise der Zimmtsäure übergiesse man 0,1 g der zu prüfenden Benzoë-

*) Jede andere, von harnartigem Geruche vollkommen freie Benzoësäure dürfte bei entsprechender Reinheit auch arzneilich die gleichen Dienste leisten, wie die durch Sublimation des Benzoëharzes bereitete Säure.

säure mit 1 ccm übermangansaurer Kaliumlösung (1 : 10), erwärme das Gemisch auf 50 bis 60°, lasse alsdann dasselbe lose verschlossen erkalten und beobachte den Geruch. Die Anwesenheit der Zimmtsäure wird sich hierbei durch einen Geruch nach Bittermandelöl anzeigen:

$$C^9H^8O^2 + 4O = 2CO^2 + H^2O + C^7H^6O$$

Zimmtsäure — Benzaldehyd

Um Benzoësäure, welche durch viel Zimmtsäure verunreinigt ist, von letzterer zu befreien, schmelze man dieselbe mit etwa der 2- bis 3-fachen Menge Kalihydrat in einem Silbergefässe so lange, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr stattfindet:

$$C^9H^8O^2 + 2KOH = H^2 + C^7H^5KO^2 + C^2H^3KO^2$$

Zimmtsäure — Benzoës. Kalium — Essigs. Kalium

Ein zu langes Schmelzen ist wegen eintretender tiefer greifender Zersetzungen zu vermeiden. Aus der filtrirten Lösung der Schmelze ist die Benzoësäure schliesslich durch Salzsäure abzuscheiden.

Enthält die Benzoësäure nur wenig Zimmtsäure, so kann sie von letzterer auch derartig befreit werden, dass man sie mit 20 Thln. Wasser anrührt, das Gemisch mit Schwefelsäure ansäuert, es alsdann auf 70 bis 80° C. erhitzt und tropfenweise mit so viel übermangansaurer Kaliumlösung (1 : 10) versetzt, bis es eine bleibende Rosafärbung angenommen hat oder die Rothfärbung nur noch sehr langsam verschwindet. Hierauf erhitze man zum Kochen, filtrire und sammle die nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedene Benzoësäure.

Die Trennung von Zimmtsäure und Benzoësäure kann nicht durch Sublimation bewirkt werden, da mit der sublimirenden Benzoësäure sich stets etwas Zimmtsäure unzersetzt mit verflüchtigt. Durch übermangansaures Kalium wird die Zimmtsäure leicht oxydirt (s. oben), wogegen die Benzoësäure nur wenig angegriffen wird.

Quantitative Bestimmung der Benzoësäure in Verbandwatten etc. Um in Benzoësäurewatte den Gehalt an Benzoësäure zu ermitteln, extrahire man 5 g einer Durchschnittsprobe mit Alkohol, wasche den Rückstand sorgfältig mit Alkohol aus, füge den vereinigten Auszügen einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) oder Rosolsäurelösung (1 : 100) zu und lasse unter Umschwenken so lange Normal-Barytwasser (s. I. anorg. Thl., S. 120) oder Normal-Natronlauge (s. S. 484) zufliessen, bis eine bleibende Rosafärbung eintritt. 171 g $Ba(OH)^2$ entsprechen 244 g Benzoësäure; 40 g NaOH entsprechen 122 g Benzoësäure.

Benzoësaure Salze, Benzoate.

Die Benzoësäure ist eine ziemlich starke einbasische Säure, welche in wässeriger Lösung mit Leichtigkeit die Carbonate zersetzt. Sie bildet meist neutrale, der Formel: $C^6H^5—CO.OM'$ (M' einwerthiges Metall) entsprechende Salze, jedoch sind auch einige übersaure und einige basische Salze bekannt. Die meisten Benzoate sind krystallisirbar und in Wasser, sowie auch in Alkohol löslich. Die in Wasser löslichen Benzoate werden gewonnen durch Neutralisation der freien Säure mit den entsprechenden Carbonaten oder Hydroxyden, die in Wasser unlöslichen durch Wechselwirkung zwischen Alkalibenzoat- und Metallsalzlösungen.

Durch Mineralsäuren, in alkoholischer Lösung auch schon durch Kohlensäure, wird die Benzoësäure aus ihren Salzen ausgeschieden.

Beim Erhitzen verhalten sich die Benzoate, je nach der Natur der darin enthaltenen Metalle, sehr verschieden: Kaliumbenzoat liefert bei der Destillation etwas Diphenyl: $C^{12}H^{10}$; Natriumbenzoat erzeugt bei langem Schmelzen etwas terephtalsaures und isophtalsaures Salz; Calcium- und Baryumbenzoat liefern bei der Destillation hauptsächlich Benzophenon: $C^6H^5—CO—C^6H^5$, nebenbei entsteht noch etwas Diphenyl: $C^{12}H^{10}$, Anthrachinon: $C^{14}H^8O^2$, und Tetraphenylmethan: $C(C^6H^5)^4$; das Kupferbenzoat erzeugt bei der Destillation neben etwas Diphenyl: $C^{12}H^{10}$, hauptsächlich Phenyläther: $C^6H^5.O.C^6H^5$ (s. S. 699), und benzoësauren Phenyläther: $C^6H^5—CO.OC^6H^5$. Werden die Benzoate mit überschüssigem Aetzkalk der trocknen Destillation unterworfen, so wird im Wesentlichen nur Benzol gebildet.

Phosphoroxychlorid führt die Benzoate in Benzoylchlorid: $C^6H^5—COCl$, und in Phosphate über; Phosphorpentachlorid verwandelt sie, je nach den Mengenverhältnissen, in Benzoylchlorid: $C^6H^5—COCl$ (1 Thl.: 3 Thln.), oder in Benzoësäureanhydrid: $(C^6H^5—CO)^2O$ (1 Thl. : 3 Thln.), welches in farblosen, schiefen rhombischen Prismen, die bei 42° C. schmelzen, krystallisirt.

Benzoësaures Kalium: $C^6H^5—CO.OK + 3H^2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in weisslichen, an der Luft verwitternden Blättchen aus.

Benzoësaures Natrium: $C^6H^5—CO.ONa + H^2O$.

($C^{14}H^{10}O^3$: 69,75; Na^2O: 19,14; H^2O: 11,11.)

Syn.: *Natrium benzoïcum*, Natriumbenzoat.

Darstellung. In eine bis annähernd zum Sieden erhitzte Lösung von 10 Thln. reinen krystallisirten kohlensauren Natriums in 30 Thln. Wasser trage man allmälig soviel reiner Benzoësäure ein, dass die Flüssigkeit neutral reagirt (8,6 Thle.):

$$\underset{286}{[Na^2CO^3 + 10H^2O]} + \underset{244}{2[C^6H^5—CO.OH]}$$
$$= \underset{324}{2[C^6H^5—CO.ONa + H^2O]} + CO^2 + 9H^2O$$

Die filtrirte Lösung werde hierauf auf die Hälfte ihres Volums eingedampft und sodann über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Wird die Lösung des Natriumbenzoats im Wasserbade direct zur Trockne eingedampft, so resultirt das Salz im wasserfreien Zustande. 10 Thle. Benzoësäure liefern theoretisch 13,3 Thle. $[C^6H^5—CO.ONa + H^2O]$, bezüglich 11,8 Thle. $C^6H^5—CO.ONa$.

Eigenschaften. Das benzoësaure Natrium bildet kleine, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen, die an der Luft leicht verwittern. In Wasser ist es leicht, in Alkohol dagegen schwerer (1 : 14) löslich.

Das benzoësaure Natrium findet als vermeintliches Heilmittel der Gicht und der Tuberculose arzneiliche Anwendung.

Benzoësaures Lithium: $C^6H^5—CO.OLi + H^2O$ (*Lithium benzoicum*), wird entsprechend dem Natriumbenzoat bereitet. Es bildet farblose, glänzende Blättchen oder ein weisses, krystallinisches Pulver. In Wasser ist es leicht löslich (1 : 3½), weniger leicht in Alkohol (1 : 10).

Das Lithiumbenzoat findet beschränkte arzneiliche Anwendung.

Benzoësaures Ammonium: $C^6H^5—CO.ONH^4$, wird erhalten durch Eindampfen einer Lösung von Benzoësäure in wässeriger Ammoniakflüssigkeit, unter zeitweiligem Zusatz von etwas Ammoniak. Es bildet farblose, tafelförmige, in Wasser leicht, weniger leicht in Alkohol lösliche Krystalle, welche bei der Aufbewahrung oder beim Verdampfen ihrer Lösung unter Abgabe von Ammoniak in die des übersauren Salzes, $[C^6H^5—CO.ONH^4 + C^6H^5—CO.OH]$, übergehen. Beim Erhitzen für sich oder mit Phosphorsäureanhydrid geht das trockne Ammoniumbenzoat in Benzonitril, $C^6H^5—CN$, eine farblose, bittermandelölartig riechende, bei 191° C. siedende Flüssigkeit über.

Als *Liquor ammonii benzoici* findet eine 15procentige Ammoniumbenzoatlösung beschränkte arzneiliche Anwendung. Zu ihrer Darstellung löse man 122 Thle. Benzoësäure in 170 Thln. 10-procentigen Salmiakgeistes und verdünne die neutrale Lösung auf 926 Thle.

Benzoësaures Calcium: $(C^6H^5—CO.O)^2Ca + 2H^2O$, krystallisirt in büschelförmig vereinigten rhombischen Nadeln, welche sich in 29 Thln. kalten Wassers lösen.

Benzoësaures Baryum: $(C^6H^5—CO.O)^2Ba + 3H^2O$, krystallisirt in Nadeln oder Tafeln, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind.

Benzoësaures Blei: $(C^6H^5—CO.O)^2Pb + H^2O$, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver.

Benzoësaures Magnesium: $(C^6H^5—CO.O)^2Mg + 3H^2O$, wird beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung als weisse, krystallinische Masse erhalten; benzoësaures Zink: $(C^6H^5—CO.O)^2Zn$, resultirt unter den gleichen Bedingungen in farblosen Prismen oder Blättern, die in kaltem Wasser leichter löslich sind als in heissem. Benzoësaures Cadmium: $(C^6H^5—CO.O)^2Cd + 2H^2O$, bildet glänzende, nadelförmige Krystalle, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

Benzoësaures Aluminium: $Al^2\begin{cases}(C^7H^5O^2)^3\\(OH)^3\end{cases}$, bildet weisse, zu dendritischen Formen vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Benzoësaures Eisenoxyd scheidet sich als ein voluminöser, röthlichgelber Niederschlag aus, bei Zusatz von Eisenchloridlösung zu der Lösung eines Alkalibenzoats. Zur Darstellung desselben neutralisire man 10 Thle. Benzoësäure genau mit Ammoniakflüssigkeit (circa 14 Thln. von 10 Proc. NH^3), verdünne die Lösung mit der 20-fachen Menge Wasser und füge alsdann unter Umrühren die Lösung von 10,2 Thln. möglichst neutralen Liquor ferri sesquichlorati vom specif. Gewichte 1,463 bis 1,465 in 500 Thln. Wasser zu. Der gebildete voluminöse Niederschlag ist durch Decantiren auszuwaschen und nach dem Coliren und Pressen bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Das benzoësaure Eisenoxyd bildet ein gelbrothes, in Wasser unlösliches, amorphes Pulver. Freie Mineralsäuren zersetzen dasselbe unter Abscheidung von Benzoësäure, ätzende Alkalien unter Abscheidung von Eisenhydroxyd.

Das benzoësaure Eisenoxyd dient zur Darstellung von Eisenleberthran.

Benzoësaures Kupfer: $(C^6H^5—CO.O)^2Cu + 2H^2O$, ist ein hellblaues Pulver, welches wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist. Benzoësaures Quecksilberoxydul: $(C^6H^5—CO.O)^2Hg^2$, und benzoësaures Quecksilberoxyd: $(C^6H^5—CO.O)^2Hg + H^2O$, entstehen als weisse, krystallinische Niederschläge beim Vermischen der Lösung eines Alkalibenzoats mit der der entsprechenden Quecksilbersalze.

Benzoësaures Silber: $C^6H^5—CO.OAg$, wird durch Fällung als weisser, käsiger Niederschlag erhalten, der in viel kochendem Wasser löslich ist.

Die Aether der Benzoësäure werden, wie die der meisten aromatischen Säuren, erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die erwärmte Lösung der Benzoësäure in dem betreffenden Alkohol (vergl. S. 462). Sie bilden meist aromatisch riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten. Der Benzoësäure-Methyläther: $C^6H^5—CO.OCH^3$, siedet bei 199° C.; der Benzoësäure-Aethyläther: $C^6H^5—CO.OC^2H^5$, bei 213° C.

Benzoësäure-Benzyläther: $C^6H^5—CO.OC^7H^7$, findet sich im Peru- und Tolubalsam. Er bildet farblose Krystallblätter, die bei 20° C. schmelzen; geschmolzen, erstarrt er nur schwierig wieder. Er siedet bei 303 bis 304° C.

Durch wässeriges oder alkoholisches Ammoniak werden die Aether der Benzoësäure langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 100° in Benzamid: $C^6H^5—CO.NH^2$, verwandelt. Letzteres bildet farblose, geruchlose, tafelförmige Krystalle, die bei 125° C. schmelzen.

Hippursäure: $C^9H^9NO^3$ oder $CH^2\left\langle\begin{matrix} NH.C^7H^5O \\ CO.OH \end{matrix}\right.$.

(Benzoylglycocoll.)

Die Hippursäure findet sich als normaler Bestandtheil des Harns der Pflanzenfresser. Auch im Harne des Menschen ist sie enthalten, namentlich bei Pflanzenkost und nach dem Genusse von Benzoësäure, Zimmtsäure, Chinasäure und anderen aromatischen Substanzen. Sie ist ferner gefunden worden im Guano und in den Excrementen der Raupen, Schmetterlinge und Motten. Künstlich wird sie erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber:

$$CH^2\left\langle\begin{matrix} NHAg \\ CO.OH \end{matrix}\right. + C^6H^5—COCl = AgCl + CH^2\left\langle\begin{matrix} NH.C^6H^5—CO \\ CO.OH \end{matrix}\right.$$

sowie durch Erhitzen von Benzamid mit Monochloressigsäure.

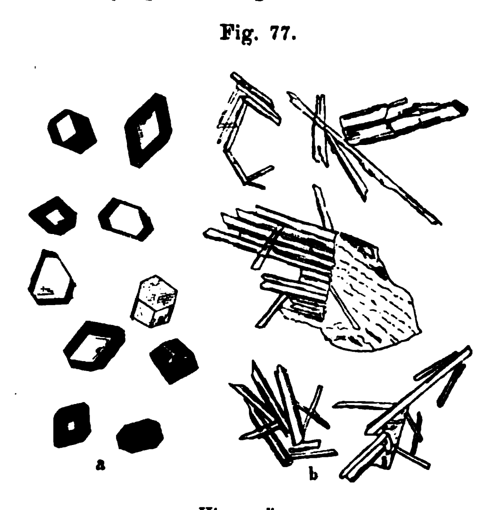
Zur Darstellung der Hippursäure dampft man den frischen Harn von Kühen oder Pferden, entweder für sich oder nach Zusatz von etwas Kalkmilch, auf $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{6}$ des ursprünglichen Volums ein und versetzt die Flüssigkeit nach dem Absetzen mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction. Die nach 12 bis 24 Stunden abgeschiedene rohe Säure wird alsdann gesammelt, mit kaltem Wasser

gewaschen, ausgepresst, mit Chlorwasser digerirt und schliesslich durch Umkrystallisation gereinigt. Auch durch Auflösen der rohen Säure in verdünnter siedender Natronlauge und Zufügen von übermangansaurer Kaliumlösung, bis in einer filtrirten Probe durch Salzsäure weisse Hippursäure gefällt wird, kann letztere von Farb- und Riechstoffen befreit werden.

Die Hippursäure bildet farblose, glänzende, rhombische Prismen, welche schwer in kaltem (1 : 600), leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Sie schmilzt bei 188° C.; über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie in Benzoësäure, Blausäure und Benzonitril. Beim Kochen mit Säuren oder ätzenden Alkalien, sowie durch Einwirkung von Fermenten zerfällt sie in Benzoësäure und Glycocoll (vergl. S. 732). Salpetrige Säure verwandelt sie unter Stickstoffentwickelung in Benzoglycolsäure: $CH^2\langle{}^{O.C^7H^5O}_{CO.OH}$, die in farblosen, in kaltem Wasser schwer, in heisem Wasser leicht löslichen Prismen krystallisirt.

Erkennung der Hippursäure im Harn. Ist der Harn reich an Hippursäure, so scheidet sie sich meist in Krystallen aus, nachdem derselbe auf ein kleines Volum eingedampft und mit Salzsäure angesäuert ist. Von etwa mit ausgeschiedener Harnsäure ist die Hippursäure leicht durch heisses Wasser oder durch Alkohol zu trennen. Zum Nachweise von sehr kleinen Mengen von Hippursäure dampfe man 500 bis 1000 ccm Harn zum Syrup ein, extrahire letzteren, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Alkohol, neutralisire die Auszüge mit Natronlauge, verjage den Alkohol und verdampfe die zurückbleibende syrupöse Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Oxalsäure zur Trockne. Die trockne Masse extrahire man alsdann wiederholt mit Aether, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, verdunste hierauf die Auszüge, erwärme den Rückstand zur Entfernung der Oxalsäure mit etwas Kalkmilch und filtrire. Aus dem auf ein sehr kleines Volum eingedampften Filtrate scheidet sich dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Hippursäure allmälig in Krystallen ab.

Fig. 77.



Hippursäure.
a 120 fache Vergr. *b* 250 fache Vergr.

Die in letzterer Weise ausgeschiedenen Krystalle (Fig. 77 b) erscheinen unter dem Mikroskope in Gestalt von prismatischen Nadeln.

Erkaltet eine heiss gesättigte Lösung der Hippursäure rasch, so bildet sie mikroskopische Nadeln, wogegen sie sich beim freiwilligen Verdunsten einer verdünnten, kalt gesättigten Lösung in regelmässigen, wohl ausgebildeten vierseitigen Prismen, die an den Enden von zwei oder vier Flächen begrenzt sind,

abscheidet (Fig. 77 a. vor. S.). Einzelne Krystalle ähneln bisweilen denen des phosphorsauren Ammonium-Magnesiums (s. S. 601).

Säuren der Formel $C^7H^7—CO.OH$ sind in vier Isomeren bekannt: Ortho-, Meta-, Paratoluylsäure: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$ 1, 2; 1, 3; 1, 4 (Methylbenzoësäuren), und Phenylessigsäure: $C^6H^5.CH^2—CO.OH$.

1) Die Toluylsäuren: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$, entstehen bei der Oxydation der entsprechenden Xylole: $C^6H^4(CH^3)^2$, mit verdünnter Salpetersäure. Sie bilden farblose Nadeln. Bei weiterer Oxydation gehen sie in Phtalsäuren: $C^6H^4(CO.OH)^2$, über. Die Orthosäure schmilzt bei 102° C.; die Metasäure bei 109 bis 110° C. und die Parasäure bei 180° C.

2) Die Phenylessigsäure: $C^6H^5.CH^2—CO.OH$ (Alpha-Toluylsäure), entsteht bei der Fäulniss von Eiweisskörpern; beim Kochen von Benzylcyanid: $C^6H^5.CH^2—CN$ (Phenylacetonitril), mit Kalilauge; durch Erhitzen von Mandelsäure: $C^6H^5.CH(OH)—CO.OH$, mit Jodwasserstoff; durch Kochen von Vulpinsäure mit Barythydrat; durch Schmelzen von Atropasäure mit Kalihydrat etc. Sie krystallisirt in glänzenden, der Benzoësäure sehr ähnlichen Blättchen, die bei 76,5° C. schmelzen. Sie siedet bei 262° C. Bei der Oxydation liefert sie Benzoësäure.

Das oben erwähnte Benzylcyanid: $C^6H^5.CH^2—CN$, findet sich als eine ölige, bei 226° C. siedende Flüssigkeit im ätherischen Oele der Kapuzinerkresse (*Tropaeolum majus*) und der Gartenkresse (*Lepidium sativum*).

Säuren der Formel $C^8H^9—CO.OH$ sind in zahlreichen Isomeren bekannt:

1) Dimethylbenzoësäuren: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\CO.OH\end{cases}$ (Mesitilensäure, Xylylsäure und Paraxylylsäure), entstehen bei der Oxydation der Trimethylbenzole: $C^6H^3(CH^3)^3$, mit verdünnter Salpetersäure; Mesitylen liefert dabei die Mesitilensäure (Schmelzpunkt 166° C.), Pseudocumol dagegen gleichzeitig die Xylylsäure (Schmelzpunkt 126° C.) und die Paraxylylsäure (Schmelzpunkt 163° C.).

2) Methyl-Phenylessigsäure: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^2—CO.OH\end{cases}$ (α-Xylylsäure), wird aus Tolylcyanid: $C^6H^4(CH^3)CH^2—CN$, durch Kochen mit Kalilauge erhalten. Sie bildet glänzende, bei 42° C. schmelzende Blättchen.

3) Aethylbenzoësäuren: $C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\CO.OH\end{cases}$, bei der Oxydation der Diäthylbenzole entstehend.

4) Phenylpropionsäuren: $C^6H^5.C^2H^4—CO.OH$ (Hydrozimmtsäure und Hydroatropasäure). Die Hydrozimmtsäure: $C^6H^5.CH^2.CH^2—CO.OH$ (β-Phenylpropionsäure), entsteht bei der Fäulniss von Eiweiss, sowie durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Zimmtsäure. Sie bildet feine, bei 47,5° C. schmelzende Nadeln. Das Nitril derselben, das Phenylpropionitril: $C^6H^5.CH^2.CH^2—CN$, findet sich als eine bei 261° C. siedende Flüssigkeit in dem ätherischen Oele der Brunnenkresse (*Nasturtium officinale*).

Die Hydroatropasäure: $C^6H^5.CH\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$ (α-Phenylpropionsäure), entsteht als ein dickes Oel bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Atropasäure.

Von den Säuren der Formel: C^9H^{11}—CO.OH, sind vorläufig zwei bekannt: die Durylsäure: $C^6H^2(CH^3)^3CO.OH$ (Trimethylbenzoësäure), bei der Oxydation des Durols: $C^6H^2(CH^3)^4$, entstehend (Schmelzpunkt 150° C.), und die Cuminsäure: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CO.OH\end{cases}$ (1, 4-Isopropylbenzoësäure).

Letztere findet sich im Harn nach dem Genusse von Cymol. Sie entsteht bei der Oxydation des Cuminols (s. S. 723). Sie krystallisirt in Nadeln oder Prismen, die bei 114° C. schmelzen. Mit Chromsäure oxydirt liefert sie Terephtalsäure: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, mit Aetzkalk destillirt Cumol: $C^6H^5.C^3H^7$.

II. Zweibasische Säuren.

$C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^6H^3(CH^3)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^6H^2(CH^3)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$
Phtalsäuren	Uvitinsäuren Xylidinsäuren	Cumidinsäure

Wie bereits S. 669 erwähnt, sind die drei isomeren Benzoldicarbonsäuren: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, die Ortho-, Iso- und Terephtalsäure, von besonderer Wichtigkeit für die Ermittelung der Constitution zweifach substituirter Benzolderivate.

Orthophtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)^2$ (1, 2) (Phtalsäure), entsteht bei der Oxydation des Naphtalins und mehrerer Abkömmlinge desselben, sowie des Alizarins und Purpurins mittelst Salpetersäure oder Braunstein und Schwefelsäure. Sie wird ferner gebildet bei der Oxydation des Orthoxylols und in geringer Menge auch bei der Oxydation des Benzols und der Benzoësäure mittelst Braunstein und Schwefelsäure. Sie krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 182° C. schmelzenden Prismen oder Blättchen, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Bei stärkerem Erhitzen geht sie unter Abspaltung von Wasser in das in langen, glänzenden, bei 127 bis 128° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Phtalsäureanhydrid: $C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O$, über.

Die Phtalsäure dient zur Darstellung der Benzoësäure (s. S. 732), sowie in der Farbentechnik zur Herstellung der Phtaleïne.

Die technische Gewinnung der Phtalsäure geschieht derartig, dass man das auf 80° C. erwärmte Naphtalin: $C^{10}H^8$, durch Einwirkung von Chlor zunächst in Tetrachlornaphtalin: $C^{10}H^4Cl^4$, verwandelt und letzteres alsdann durch 6- bis 8-stündiges Kochen mit Salpetersäure von 1,30 specif. Gewicht in Phtalsäure überführt. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser wird die schliesslich resultirende Masse durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Isophtalsäure: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (1, 3), wird erhalten durch Oxydation von Isoxylol und Metatoluylsäure mittelst Chromsäure, sowie durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure. Sie krystallisirt in feinen, in kaltem Wasser fast unlöslichen, in heissem Wasser schwer löslichen Nadeln, die über 300° C. schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren.

Terephtalsäure: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (1, 4), entsteht bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure, sowie bei der Oxydation von Paraxylol, Paratoluylsäure und anderen der Parareihe angehörenden Disubstitutionsproducten des Benzols mittelst Chromsäure. Sie bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether

fast unlösliches weisses Pulver. Beim Erhitzen sublimirt sie ohne vorher zu schmelzen.

Von den Säuren der Formel $C^6H^3(CH^3)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ sind bekannt:

1) Die Uvitinsäure oder Mesidinsäure. Dieselbe wird erhalten bei der Oxydation des Mesitylens mittelst Salpetersäure (neben Mesitylensäure, s. S. 740), sowie beim Kochen von Brenzweinsäure mit Barythydrat. Sie bildet feine, bei 287° C. schmelzende Nadeln.

2) Die Isouvitinsäure, welche neben Brenzweinsäure, Essigsäure und Phloroglucin beim Schmelzen von Gummigutti mit Kalihydrat entsteht. Prismen, die gegen 160° C. schmelzen.

3) Die Xylidinsäure, die bei der Oxydation von Pseudocumol mittelst Salpetersäure entsteht (neben Xylylsäure, s. S. 740). Sie schmilzt bei 282° C.

Cumidinsäure: $C^6H^2(CH^3)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, entsteht durch Oxydation von Durol und Durylsäure mit Salpetersäure. Sie sublimirt in Tafeln, ohne vorher zu schmelzen.

III. Dreibasische Säuren.

$$C^6H^3\begin{cases}CO.OH & \text{Trimesinsäure (1, 3, 5)}\\CO.OH & \text{Hemimellithsäure (1, 2, 3)}\\CO.OH & \text{Trimellithsäure (1, 2, 4)}\end{cases}$$

Trimesinsäure entsteht beim Erhitzen von Mellithsäure mit Glycerin sowie bei der Oxydation von Mesytilensäure und von Uvitinsäure mittelst Chromsäure. Sie bildet Prismen, die gegen 300° C. schmelzen und unzersetzt sublimiren. Hemimellithsäure wird beim Erhitzen von Hydromellophansäure mit Schwefelsäure gebildet. Sie schmilzt bei 185° C. Trimellithsäure entsteht beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure: $C^6H^6(CO.OH)^4$, mit Schwefelsäure und bei der Oxydation des Colophoniums mittelst Salpetersäure (neben Isophtalsäure). Sie bildet in Wasser leicht lösliche, bei 216° C. schmelzende Warzen.

IV. Vierbasische Säuren.

$C^6H^2(CO.OH)^4$: Pyromellithsäure; Prehnitsäure; Mellophansäure.

Pyromellithsäure entsteht bei vorsichtiger Destillation der Mellithsäure. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in Prismen, die bei 264° C. schmelzen. Prehnitsäure wird neben Mellophansäure gebildet beim Erhitzen von Hydro- und Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure.

V. Sechsbasische Säuren.

Mellithsäure: $C^6(CO.OH)^6$ (Honigsteinsäure), findet sich als Aluminiumsalz in dem in einigen Braunkohlenlagern vorkommenden Honigsteine: $C^6(CO.O)^6Al^2 + 18H^2O$, welcher in gelben Quadratoctaëdern krystallisirt. Sie entsteht durch Oxydation von Kohle mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung. Zur Darstellung der Mellithsäure führt man den Honigstein durch Kochen mit Ammoniumcarbonat in mellithsaures Ammonium: $C^6(CO.ONH^4)^6 + 9H^2O$, über, verwandelt letzteres in das unlösliche Baryum-

oder Silbersalz und zersetzt diese durch Schwefelsäure oder Salzsäure. Sie krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung. Nascirender Wasserstoff führt das Ammoniumsalz der Mellithsäure in das der Hydromellithsäure: $C^6H^6(CO.OH)^6$, über, die im freien Zustande sich beim Aufbewahren in die isomere Isohydromellithsäure verwandelt. Durch Erhitzen auf 160° C. geht das mellithsaure Ammonium in das Ammoniumsalz der Euchronsäure: $C^6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>NH\right)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, über.

m. Aromatische Oxysäuren.

Die aromatischen Oxysäuren leiten sich von dem Benzol und seinen Homologen derartig ab, dass am Benzolkern gleichzeitig Wasserstoffatome durch Carboxyl: CO.OH, und durch Hydroxyl: OH, ersetzt sind z. B.:

$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$	$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\OH\\CO.OH\end{cases}$
Oxybenzoësäure	Dioxybenzoësäure	Oxytoluylsäure

Die aromatischen Oxysäuren vereinigen, ähnlich wie die Alkoholsäuren der Fettkörperclasse (vergl. S. 367), den Charakter von Säuren und von Phenolen. Die Basicität derselben bemisst sich nach der Anzahl der Carboxylgruppen, die Atomigkeit nach der Anzahl der Hydroxylgruppen, wobei jedoch, entsprechend den Alkoholsäuren der Fettkörperclasse (s. S. 368), sowohl die innerhalb der Carboxylgruppen: CO.OH, vorhandenen Hydroxyle — Säurehydroxyle —, als auch die, welche als wirkliche Hydroxylgruppen — Phenolhydroxyle — in den aromatischen Oxysäuren fungiren, in Betracht kommen:

$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$	$C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\CO.OH\end{cases}$
Oxybenzoësäure	Dioxybenzoësäure	Gallussäure
einbasisch, zweiatomig	einbasisch, dreiatomig	einbasisch, vieratomig

Beim Zusammenbringen mit Carbonaten werden in den aromatischen Oxysäuren nur die in den Carboxylgruppen enthaltenen Wasserstoffatome gegen Metall ausgetauscht, wogegen beim Behandeln mit einem Ueberschusse ätzender Alkalien, ähnlich wie in den Phenolen (s. S. 693), auch die Wasserstoffatome der Phenolhydroxylgruppen vertreten werden, z. B.:

$$2\,C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + Na^2CO^3 = 2\,C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + CO^2 + H^2O$$

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,NaOH = C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO.ONa\end{cases} + H^2O$$

Die letztere Art von Salzen ist jedoch, ebenso wie die salzartigen Verbindungen der Phenole (s. S. 693), sehr unbeständig, indem sie schon

durch Kohlensäure zersetzt und in die erstere Art von Salzen übergeführt werden, z. B.:

$$2\,C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO.ONa\end{cases} + CO^2 + H^2O = 2\,C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + Na^2CO^3$$

Die aromatischen Oxysäuren werden gebildet:

1) Durch Schmelzen halogensubstituirter aromatischer Säuren mit Kalihydrat, z. B.:

$$\underset{\text{Chlorbenzoësäure}}{C^6H^4Cl{-}CO.OH} + KOH = KCl + \underset{\text{Oxybenzoësäure}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}}$$

2) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amidosäuren bei mässiger Wärme, z. B.:

$$\underset{\text{Amidobenzoësäure}}{C^6H^4\begin{cases}NH^2\\CO.OH\end{cases}} + HNO^2 = H^2O + N^2 + \underset{\text{Oxybenzoësäure}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}}$$

3) Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf die Natriumverbindungen der Phenole (vergl. Salicylsäure).

4) Durch Erhitzen von Phenolen mit Vierfach-Chlorkohlenstoff und Kalilauge, z. B.:

$$\underset{\text{Benzophenol}}{C^6H^5.OH} + CCl^4 + 5\,KOH = 4\,KCl + 3\,H^2O + \underset{\text{Oxybenzoësaures Kalium}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OK\end{cases}}$$

Bei der Destillation mit Aetzkalk zerfallen die aromatischen Oxysäuren in Kohlensäureanhydrid und Phenole, z. B.:

$$\underset{\text{Oxybenzoësäure}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}} = CO^2 + \underset{\text{Benzophenol}}{C^6H^5.OH}$$

Isomer mit den aromatischen Oxysäuren sind die aromatischen Alkoholsäuren. Während in ersteren die wirklichen Hydroxylgruppen sich direct am Benzolkerne befinden, sind sie in letzteren in den der Fettkörperclasse angehörenden Seitenketten enthalten, z. B.:

$$\underset{\text{Kresotinsäure}}{C^6H^3\begin{cases}CH^3\\OH\\CO.OH\end{cases}} \qquad \underset{\text{Oxymethyl-Benzoësäure}}{C^6H^4\begin{cases}CH^2.OH\\CO.OH\end{cases}}$$

Die aromatischen Alkoholsäuren entsprechen in ihrem Verhalten vollständig den Alkoholsäuren der Fettkörperclasse (s. S. 368 u. 369).

I. Einbasische und zweiatomige Säuren.

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} \qquad C^7H^6\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} \qquad C^8H^8\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$$

Oxybenzoësäuren	Oxytoluylsäuren	Oxymesytilensäuren
	Mandelsäure	Melilotsäure
		Phloretinsäure etc.

Von Säuren der Formel $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ sind drei Isomere bekannt: die Orthooxybenzoësäure oder Salicylsäure, die Metaoxybenzoësäure und die Paraoxybenzoësäure.

1. Salicylsäure: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ (1, 2).

(C: 60,87; H: 4,35; O: 34,78.)

Syn.: *Acidum salicylicum*, *acidum spiricum*, Spirsäure, Orthooxybenzoësäure.

Geschichtliches. Die Salicylsäure wurde im Jahre 1839 von Löwig aus den Blüthen der *Spiraea ulmaria* isolirt; kurz zuvor war dieselbe von Piria aus Salicylsäurealdehyd durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt worden. Ihre fabrikmässige Darstellung aus Phenol und ihre Bedeutung als Antisepticum lehrte H. Kolbe im Jahre 1874.

Vorkommen. Die Salicylsäure findet sich im freien Zustande in den Blüthen von *Spiraea ulmaria*, sowie neben Salicylsäurealdehyd auch in denen anderer krautartiger Spiraeaarten. Als Methyläther findet sie sich in dem ätherischen Oele von *Betula lenta*, von *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl) und in dem einiger anderer Gaultheria- und Ericaarten (s. S. 132). Auch in dem ätherischen Oele der Gewürznelken scheint zeitweilig etwas Salicylsäure vorzukommen.

Die Salicylsäure entsteht bei der Oxydation ihres Aldehyds, des Salicylsäurealdehyds (s. S. 724) und des Saligenins (s. S. 717). Sie wird ferner gebildet beim Schmelzen von Orthochlor- und Orthobrombenzoësäure: $C^6H^4Cl—CO.OH$ (1, 2) und $C^6H^4Br—CO.OH$ (1, 2), von Orthotoluolsulfosäure: $C^6H^4(CH^3).SO^3H$ (1, 2), von Orthokresol: $C^6H^4(CH^3).OH$ (1, 2), und von Salicin mit Kalihydrat.

Darstellung. Zur Darstellung der Salicylsäure diente früher besonders das Gaultheriaöl, gegenwärtig findet ausschliesslich das Phenol hierzu Verwendung.

a. Aus Gaultheriaöl. 2 Thle. Gaultheriaöl werden mit 3 Thln. Kalilauge von $33^1/_3$ Proc. unter häufigem Umschwenken im Wasserbade erwärmt und hierdurch der in dem Oele enthaltene Salicylsäure-Methyläther in Methylalkohol und salicylsaures Natrium verwandelt (s. S. 134). Aus der filtrirten Lösung letzteren Salzes wird alsdann die Salicylsäure durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden und durch Umkrystallisation aus heissem Wasser gereinigt.

b. Aus Phenol. Zur Darstellung von Salicylsäure aus Phenol führt man dieses zunächst in Phenolnatrium über und erhitzt letzteres alsdann im staubig trocknen Zustande in einem Strome von Kohlensäureanhydrid. Zur Gewinnung von Phenolnatrium: $C^6H^5.ONa$, löst man in starker Natronlauge soviel geschmolzenes Phenol auf, dass gleiche Molecüle NaOH und $C^6H^5.OH$ zur gegenseitigen Einwirkung gelangen, und dampft dann die Lösung in einem flachen eisernen Kessel unter Umrühren und zuletzt unter Zerreiben der Masse

zur staubigen Trockne ein. Das so gewonnene trockne Phenolnatrium wird hierauf in einer metallenen Retorte im Oel- oder Luftbade langsam erhitzt. Sobald der Retorteninhalt ungefähr eine Temperatur von 100° C. angenommen hat, beginnt man mit dem Einleiten eines nicht zu raschen Stromes von trocknem Kohlensäureanhydrid, lässt dann die Temperatur langsam höher steigen, bis sie im Verlaufe mehrerer Stunden etwa 180° C. erreicht. Zuletzt steigert man die Temperatur auf 220 bis 250° C. Die Umsetzung ist beendet, wenn bei letzterer Temperatur und bei fortwährendem Einleiten von Kohlensäureanhydrid kein Phenol mehr abdestillirt:

$$\underset{\text{Phenolnatrium}}{2\,C^6H^5.ONa} + CO^2 = \underset{\text{Phenol}}{C^6H^5.OH} + \underset{\text{Basisch salicyls. Natrium}}{C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO.ONa\end{cases}}$$

Bei obigem Processe wird somit nur die Hälfte des angewendeten Phenols in salicylsaures Salz verwandelt, während die andere Hälfte unverändert in die Vorlage übergeht. Das auf diese Weise gewonnene basisch salicylsaure Natrium wird alsdann in Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure die Salicylsäure abgeschieden:

$$C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO.ONa\end{cases} + 2\,HCl = 2\,NaCl + C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$$

Nach dem Sammeln auf einen Spitzbeutel, Auswaschen mit kaltem Wasser und Auspressen wird schliesslich die Salicylsäure durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Wasser: *Acidum salicylicum crystallisatum*, oder durch Sublimation mittelst gespannter Wasserdämpfe: *Acidum salicylicum sublimatum*, oder durch Dialyse ihrer Lösung in verdünntem Alkohol: *Acidum salicylicum dialysatum*, gereinigt.

Phenolcalcium: $(C^6H^5.O)^2Ca$, und Phenolbaryum: $(C^6H^5.O)^2Ba$, liefern unter obigen Bedingungen ebenfalls Salicylsäure, wenn auch in geringerer Menge als bei Anwendung von Phenolnatrium.

Wird Phenolkalium: $C^6H^5.OK$, im Kohlensäureanhydridstrome bis auf 150° C. erhitzt, so wird es ebenso wie das Phenolnatrium, in salicylsaures Salz verwandelt, findet dagegen der Process bei höherer Temperatur statt, so entsteht neben salicylsaurem Salze auch das der ihr isomeren Paraoxybenzoësäure. Die Bildung letzteren Salzes findet bei zunehmender Temperatur in immer reichlicherem Maasse statt, bis bei 220° C. es fast ausschliesslich nur erzeugt wird.

Wird das basisch salicylsaure Natrium im Kohlensäurestrome auf 360 bis 380° C. erhitzt, so entsteht Phenoldicarbonsäure: $C^6H^3\begin{cases}OH\\(CO.OH)^2\end{cases}$, neben Phenoltricarbonsäure: $C^6H^2\begin{cases}OH\\(CO.OH)^3\end{cases}$ (Oxytrimesinsäure).

Eigenschaften. Die Salicylsäure krystallisirt aus Wasser in langen, farb- und geruchlosen Nadeln, aus Alkohol und Aether in vierseitigen Prismen. Sie schmilzt bei 156° C. Bei vorsichtigem Erhitzen, langsam schon im Wasserbade, sublimirt die Salicylsäure ohne Zersetzung in feinen Nadeln. Bei raschem Erhitzen zerfällt sie zum Theil in Phenol und Kohlensäureanhydrid:

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} = C^6H^5.OH + CO^2$$

Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn Salicylsäure mit Aetzkalk destillirt oder mit Wasser auf 220° C. oder mit Jodwasserstoffsäure auf 150° C. erhitzt wird. Sie löst sich in 20 Thln. kochenden Wassers und in

etwa 500 Thln. von 15° C. zu einer sauer reagirenden, **nicht giftigen**, stark antiseptisch wirkenden Flüssigkeit von saurem und gleichzeitig etwas süsslichem Geschmacke. In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, in der Wärme auch in Glycerin und in fetten und ätherischen Oelen ist sie leicht löslich. Manche Salzlösungen, wie z. B. die des essigsauren, phosphorsauren und borsauren Natriums, nehmen Salicylsäure in beträchtlicher Menge, unter Bildung salicylsaurer Salze, auf. Die Lösung von Salicylsäure in Boraxlösung zeichnet sich durch einen intensiv bitteren Geschmack aus, vielleicht bedingt durch die Bildung von Borylnatriumsalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O(BO)\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases}\right]$. Der Staub der Salicylsäure bewirkt heftiges Niesen und Reiz zum Husten.

Concentrirte Schwefelsäure löst die reine Salicylsäure in der Kälte ohne Färbung und ohne Zersetzung, nach der Verdünnung mit Wasser scheidet sie sich daher unverändert wieder ab. Rauchende Salpetersäure führt sie in Nitrosalicylsäure: $C^6H^3(NO^2)\begin{cases}OH\\CH.OH\end{cases}$ (Anilsäure), und in Dinitrosalicylsäure: $C^6H^2(NO^2)^2\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$, über. Beim Kochen mit Salpetersäure wird Pikrinsäure gebildet. Von Chromsäure wird sie vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt.

Chlor führt die Salicylsäure leicht in Chlorsalicylsäuren: $C^6H^3Cl(OH)—CO.OH$, über; Brom scheidet aus der wässerigen Lösung der Salicylsäure weisse, bei 164 bis 165° C. schmelzende Nadeln von Bromsalicylsäure: $C^6H^3Br(OH)—CO.OH$, ab. Jod führt die Salicylsäure in alkalischer Lösung oder in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Jodsäure in ein Gemisch von Mono-, Di- und Trijodsalicylsäuren über. Phosphorpentachlorid verwandelt die Salicylsäure in Chlorbenzoylchlorid: $C^6H^4Cl—COCl$, ein gegen 240° C. siedendes Oel. Phosphoroxychlorid erzeugt neben anderen anhydridartigen Verbindungen Salicylsäureanhydrid: $C^6H^4\begin{cases}O\\CO\end{cases}$ (Salicylid), welches in glänzenden Nadeln krystallisirt.

Erkennung. Zur Erkennung der Salicylsäure dient besonders ihr charakteristisches Verhalten gegen Eisenoxydsalze. Versetzt man die wässerige oder alkoholische Lösung der Salicylsäure mit etwas Eisenchlorid, so tritt sofort eine dauernde, schön violette Färbung ein. Ein Ueberschuss von Mineralsäuren, sowie die Anwesenheit von ätzenden Alkalien, Alkalicarbonaten, Borax, Natriumphosphat etc. hindern die Reaction. Diese Reaction tritt noch in einer Verdünnung von 1 : 50 000 auf. Ihrer grossen Empfindlichkeit wegen hat man dieselbe umgekehrt auch zum Nachweise von Eisenoxydsalzen benutzt, jedoch ist in an-

gesäuerten Flüssigkeiten der Nachweis des Eisens mittelst Rhodankalium oder Ferrocyankalium ein schärferer als mittelst Salicylsäurelösung. Oxydfreie Eisenoxydulsalze färben die Salicylsäurelösung nicht.

Schwefelsaure Kupferlösung färbt die Lösung der Salicylsäure schön grün; freie Säuren, ebenso ätzende Alkalien hindern die Reaction.

Die beiden Isomeren der Salicylsäure, die Meta- und Paraoxybenzoësäure, geben mit Eisenchlorid keine Färbung. Kocht man ferner die Salicylsäure mit Kalkwasser im Ueberschuss, so scheidet sich unlösliches basisch salicylsaures Calcium aus, wogegen die Kalksalze der beiden anderen Oxybenzoësäuren gelöst bleiben.

Anwendung. Die Salicylsäure findet, ausser zu arzneilichen Zwecken, wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften besonders Verwendung zur Conservirung von Speisen und Getränken, sowie zur Herstellung von Verbandmaterialien. Als Antisepticum hat sie vor der Carbolsäure den Vorzug, dass sie geruchlos und in verdünnter Lösung auch nahezu geschmacklos ist, ferner dass sie keine giftigen Eigenschaften besitzt.

Prüfung. Die Salicylsäure findet sich im Handel in mehreren Sorten, die sich durch den Grad ihrer Reinheit unterscheiden: 1. Präcipitirte Salicylsäure, *Acidum salicylicum praecipitatum*, welche ihrer geringeren Reinheit wegen nur zu technischen Zwecken dient; 2. krystallisirte Salicylsäure, *Acidum salicylicum crystallisatum* und *Acidum salicylicum recrystallisatum*; 3. dialysirte Salicylsäure, *Acidum salicylicum dialysatum*. Zum arzneilichen Gebrauche sind besonders *Acidum salicylicum recrystallisatum* und *dialysatum* geeignet.

Die arzneiliche Anwendung der durch Sublimation gereinigten Salicylsäure: *Acidum salicylicum sublimatum*, empfiehlt sich nicht, weil letztere bei der Aufbewahrung allmälig eine freiwillige Zersetzung in Phenol und Kohlensäureanhydrid erleidet.

Die arzneilich anzuwendende Salicylsäure bilde zarte, weisse Nadeln, welche durchaus keinen phenolartigen Geruch besitzen. Letzterer tritt besonders hervor, wenn man in das während einiger Zeit verschlossen gewesene Standgefäss hineinriecht. Sie schmelze bei 156° C. Auf dem Platinbleche erhitzt, verflüchtige sie sich vollständig, ohne dabei Verkohlung zu zeigen. In der 20fachen Menge kochenden Wassers und in der 3fachen Menge Alkohol und Aether löse sich die Salicylsäure vollständig klar und farblos auf. Schüttelt man ferner etwa eine Messerspitze voll von der zu prüfenden Säure mit 4 bis 5 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure, so löse sie sich allmälig ohne Färbung oder doch nur mit sehr schwach gelblicher Färbung auf. Die Anwesenheit harzartiger Substanzen würde sich durch eine mehr oder minder starke Färbung der Schwefelsäure kundthun. Auch in Ammoniakflüssigkeit sei die Salicylsäure klar und farblos löslich.

Man löse ferner etwa 0,5 g der zu prüfenden Salicylsäure auf einem Uhrglase in wenig absolutem Alkohol und lasse die Lösung auf einer weissen Unterlage stehend vor Staub geschützt freiwillig verdunsten.

Reine Salicylsäure verbleibt hierbei als eine vollkommen ungefärbte Krystallmasse zurück, wogegen bei einem harz- oder farbstoffhaltigen Präparate besonders die Spitzen des Verdunstungsrückstandes oder der entstandenen Efflorescenzen mehr oder minder gelb gefärbt erscheinen.

Nachweis der Salicylsäure im Harn. Die Anwesenheit der Salicylsäure im Harne lässt sich nach dem Genusse von Salicylsäure enthaltenden Stoffen meist direct in demselben durch Eisenchlorid nachweisen, indem auf Zusatz letzteren Reagenses eine violette Färbung eintritt. Auch auf Zusatz von Kupfersulfat färbt sich salicylsäurehaltiger Harn meist intensiv grün. Sollte diese directe Prüfung ein negatives Resultat ergeben, so dampfe man 50 bis 100 ccm des zu untersuchenden Harns auf ein kleines Volum ein, säure den Verdampfungsrückstand mit Salzsäure an und schüttle ihn alsdann mit Aether aus. Den so erzielten ätherischen Auszug lasse man verdunsten, nehme hierauf den Verdunstungsrückstand mit heissem Wasser oder mit verdünntem Alkohol auf und prüfe letztere Lösungen nach der Filtration mit Eisenchlorid.

An Stelle des Aethers kann zum Ausschütteln auch Amylalkohol dienen und letzterer nach der Trennung von der auszuschüttelnden Flüssigkeit alsdann mit Weingeist verdünnt und hierauf direct mit Eisenchloridlösung versetzt werden.

Bier, Wein, Milch und Fruchtsäfte können ähnlich wie der Harn leicht auf Salicylsäuregehalt geprüft werden.

Quantitative Bestimmung der Salicylsäure in Verbandstoffen. Um den Salicylsäuregehalt von Verbandstoffen quantitativ zu ermitteln, ziehe man 5 g einer Durchschnittsprobe mit Alkohol aus, wasche den Rückstand sorgfältig mit Alkohol nach und lasse entweder die erzielten Lösungen in einem gewogenen Becherglase verdunsten und wäge den Rückstand nach dem Trocknen bei 50 bis 60° C. oder man bestimme den Salicylsäuregehalt des alkoholischen Auszuges auf maassanalytischem Wege. Zu letzterem Zwecke füge man demselben einige Tropfen Rosolsäure- oder Phenolphtaleïnlösung zu und lasse unter Umschwenken aus einer Bürette so lange Normal-Barytwasser (vergl. I. anorg. Thl., S. 120) oder Normal-Natronlauge (s. S. 484) zufliessen, bis eine bleibende Rosafärbung eintritt. 4 g verbrauchten Natriumhydroxyds: NaOH, entsprechen 13,8 g Salicylsäure: $C^7H^6O^3$; 17,1 g verbrauchten Baryumhydroxyds entsprechen 27,6 g Salicylsäure: $C^7H^6O^3$.

Salicylsaure Salze, Salicylate.

Obschon die Salicylsäure nur eine einbasische Säure ist, ist sie doch vermöge ihrer Zweiatomigkeit im Stande, zwei Reihen von Salzen zu bilden. Die neutralen, der Formel: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OM^I\end{cases}$ (M^I = einwerthiges Metall) entsprechenden Salicylate entstehen, wie bereits S. 743 erwähnt, bei der Neutralisation der Salicylsäure mit den Carbonaten der betreffenden Metalle, wogegen die basischen, der Formel: $C^6H^4\begin{cases}OM^I\\CO.M^I\end{cases}$, entsprechenden Salicylate bei der Einwirkung ätzender Alkalien oder ätzender alkalischer Erden im Ueberschusse gebildet werden. Ausser diesen beiden Arten von Salzen sind von der Salicylsäure auch noch einige übersaure, der Formel: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OM^I\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\right]$ entsprechende Verbindungen bekannt. Letztere zerfallen jedoch schon bei dem Zusammenbringen mit Wasser in Salicylsäure und neutrales Salicylat.

Bei der Darstellung der Salicylate ist hohe Temperatur möglichst zu vermeiden, da anderenfalls leicht eine Zersetzung in Carbonat und Phenol eintritt. Letztere Zersetzung vollzieht sich vollständig, wenn die Salicylate der trocknen Destillation unterworfen werden. Die wässerige Lösung der Alkalisalicylate nimmt beim Eindampfen, namentlich bei Alkaliüberschuss, leicht eine braune Färbung an.

Aus der concentrirten Lösung der Salicylate scheidet Salzsäure die Salicylsäure krystallinisch ab. Eisenchlorid ertheilt derselben eine violette Färbung.

Salicylsaures Kalium: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OK\end{cases} + \frac{1}{2}H^2O$, wird entsprechend dem Natriumsalze dargestellt. Aus starkem Alkohol krystallisirt es in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche leicht in Wasser löslich sind.

Salicylsaures Natrium: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + \frac{1}{2}H^2O$.

($C^{14}H^{10}O^5$: 76,33; Na^2O: 18,34; H^2O: 5,33.)

Syn.: *Natrium salicylicum*, Natriumsalicylat.

Darstellung. 16,5 Thle. reinster Salicylsäure und 10 Thle. reinen Natriumbicarbonats werden in einer geräumigen Porcellanschale mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt und nach dem Entweichen des grössten Theiles der Kohlensäure im Wasserbade bei einer 50 bis 60° C. nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne gebracht:

$$\underset{276}{2\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\right]} + \underset{168}{2\,NaHCO^3}$$

$$= \underset{338}{2\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + \frac{1}{2}H^2O\right]} + 2CO^2 + H^2O$$

Zur Erzielung eines rein weissen, haltbaren Präparates ist es erforderlich, dass reinste Salicylsäure und reinstes, eisenfreies Natriumbicarbonat angewendet werde. Es ist ferner nothwendig, dass ein geringer Ueberschuss von Salicylsäure vorhanden ist, da schwach alkalische, häufig sogar auch vollkommen neutrale Lösungen von Natriumsalicylat sich beim Eindampfen bräunlich färben. Man überzeuge sich daher vor dem Eindampfen, dass die Salzmasse wirklich noch deutlich sauer reagirt. Zu diesem Zwecke verdünne man eine Probe derselben mit Wasser und prüfe die Lösung, nachdem die Kohlensäure durch gelindes Erwärmen ausgetrieben ist, mit empfindlichem blauem Lackmuspapier.

Das salicylsaure Natrium werde in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

16,5 Thle. Salicylsäure liefern 20,2 Thle. Natriumsalicylat:

$$276 : 338 = 16{,}5 : x; \quad x = 20{,}2$$

Eigenschaften. Das auf obige Weise dargestellte Natriumsalicylat bildet ein weisses, krystallinisches Pulver. Durch Umkrystallisation aus heissem, starkem Alkohol kann es in kleinen, glänzenden, schuppigen Krystallen erhalten werden. Es löst sich in etwa der gleichen Gewichtsmenge Wasser zu einer neutralen, süsslich-salzig schmeckenden Flüssigkeit. An Alkohol erfordert es etwa 5 Thle. zur Lösung. Eisenchlorid färbt diese Lösungen dunkelviolett, Kupfersulfat intensiv grün. Löst man in der sehr concentrirten wässerigen Lösung des Natriumsalicylats eine äquivalente Menge von Salicylsäure auf, so scheiden sich allmälig harte, wasserhelle Krystalle des übersauren Salzes, $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\right]$, aus. Durch viel Wasser zerfällt letzteres Salz in seine beiden Componenten.

Das neutrale salicylsaure Natrium findet ausgedehnte arzneiliche Verwendung als Heilmittel des Gelenkrheumatismus, der Gicht etc.

Prüfung. Das salicylsaure Natrium bilde ein vollkommen weisses, krystallinisches Pulver oder weisse, blättrige Kryställchen. In beiden Formen sei es absolut frei von phenolartigem Geruche und löse sich in der gleichen Gewichtsmenge Wasser zu einer klaren, farblosen, neutralen oder doch nur schwach sauer reagirenden, süsslich-salzig, jedoch durchaus milde schmeckenden Flüssigkeit. Beim Schütteln mit etwa der 10- bis 15-fachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure brause es nicht auf und verursache keine merkliche Färbung. Die mit Salpetersäure angesäuerte verdünnte Lösung des Salzes erleide durch Silbernitrat- und durch Chlorbaryumlösung keine Trübung.

Der aus Natriumcarbonat bestehende Glührückstand des salicylsauren Natriums betrage annähernd 31,3 Proc.

Als *Liquor natrii salicylici* findet eine Lösung von $33^1/_3$ Proc. salicylsaurem Natrium arzneiliche Verwendung. Zur Darstellung desselben löse man 16,5 Thle. reinster Salicylsäure und 10 Thle. reinsten Natriumbicarbonats in 40 Thln. Wasser auf, treibe die Kohlensäure durch Erwärmen aus und bewahre die in Folge eines geringen Salicylsäureüberschusses noch schwach sauer reagirende Flüssigkeit in wohl verschlossenen Gefässen auf. Das specif. Gewicht einer solchen Lösung beträgt bei 17° C. 1,152.

Salicylsaures Lithium: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OLi\end{cases}$, bereitet durch Neutralisation von 10 Thln. Salicylsäure mit circa 2,6 Thln. Lithiumcarbonat unter den bei Natriumsalicylat angegebenen Vorsichtsmaassregeln, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Salicylsaures Ammonium: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONH^4\end{cases} + {}^1/_2H^2O$, wird bereitet durch Neutralisation von Salicylsäure (10 Thln.) mit Ammoniakflüssigkeit (circa 12,3 Thln. von 10 Proc.) und Verdunsten der noch sehr schwach sauer reagirenden Lösung bei mässiger Wärme (50 bis 60° C.). Dasselbe bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver oder feine nadelförmige Krystalle.

Salicylsaures Calcium: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ca + 2H^2O$, dargestellt durch Neutralisation von Salicylsäure in der Wärme mit Calciumcarbonat und frei-

williges Verdunsten der so erzielten Lösung im Vacuum, bildet in Wasser leicht lösliche, bitterschmeckende Octaëder. Kocht man das neutrale Calciumsalicylat mit überschüssigem Kalkwasser oder einer Lösung von Zuckerkalk, so scheidet sich basisch salicylsaures Calcium: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O \text{———} \\ CO.O\end{matrix}\right\rangle Ca + 2H^2O$, als ein krystallinisches, in Wasser nahezu unlösliches Pulver aus. Dieses Verhalten dient, wie bereits S. 748 erwähnt, zur Trennung der Salicylsäure von den beiden ihr isomeren Oxybenzoësäuren.

Salicylsaures Baryum: $\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH \\ CO.O\end{matrix}\right.\right]^2 Ba + H^2O$, krystallisirt in strahlig vereinigten, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Das basische Salz: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O \text{———} \\ CO.O\end{matrix}\right\rangle Ba + 2H^2O$, bildet schwerlösliche Blättchen. Die Darstellung beider Salze entspricht der der Calciumverbindungen.

Salicylsaures Blei: $\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH \\ CO.O\end{matrix}\right.\right]^2 Pb + H^2O$, wird erhalten durch Kochen von Salicylsäurelösung mit Bleiweiss und Filtriren der kochend heissen Lösung, oder durch Fällung von concentrirter Bleiacetatlösung mittelst Natriumsalicylat. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Salicylsaures Magnesium bildet leicht lösliche nadelförmige Krystalle. Die Darstellung desselben entspricht der des Calciumsalzes.

Salicylsaures Zink: $\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH \\ CO.O\end{matrix}\right.\right]^2 Zn + 2H^2O$, wird dargestellt durch Sättigung einer Lösung von Salicylsäure in Alkohol mit fein vertheiltem Zinkcarbonat. Beim freiwilligen Verdunsten scheidet es sich aus der so erzielten Lösung in glänzenden, farblosen Krystallen aus. In kaltem Wasser ist es nur schwer löslich, leichter löst es sich in heissem Wasser und in Alkohol. Auch von Aether wird es aufgenommen.

Salicylsaures Eisenoxyd entsteht als ein brauner, bald violett sich färbender Niederschlag beim Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von Eisenchlorid und Natriumsalicylat. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet es eine amorphe, braune Masse.

Salicylsaures Aluminium scheidet sich als ein weisser, nicht immer constant zusammengesetzter Niederschlag aus beim Vermischen von Natriumsalicylat- und Alaunlösung.

Salicylsaures Kupfer: $\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH \\ CO.O\end{matrix}\right.\right]^2 Cu + 4H^2O$, wird bereitet durch Zersetzung der auf 50 bis 60° C. erwärmten Lösung von salicylsaurem Baryum mit einer äquivalenten Menge Kupfersulfatlösung. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Kupfersalicylat in blaugrünen Nadeln aus. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser zerfällt es in freie Salicylsäure und unlösliches basisches Kupfersalicylat.

Salicylsaures Silber: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH \\ CO.OAg\end{matrix}\right.$, entsteht als ein weisser Niederschlag beim Vermischen von Natriumsalicylat- und Silbernitratlösung. In siedendem Wasser löst es sich etwas auf und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Nadeln wieder aus.

Salicylsäure-Methyläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OCH^3\end{cases}$.

Wie bereits S. 132 und 745 erwähnt, bildet der Salicylsäure-Methyläther den Hauptbestandtheil (90 Proc.) des ätherischen Oeles von Gaultheria procumbens. Durch wiederholte Rectification lässt er sich daraus im reinen Zustande erhalten. Künstlich wird er dargestellt durch Destillation eines Gemenges aus 2 Thln. Salicylsäure, 2 Thln. Methylalkohol und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure.

Der Salicylsäure-Methyläther ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 220° C. siedet. Sein specif. Gewicht beträgt 1,18 bei 10° C. In Wasser löst er sich nur wenig. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Starke Basen führen ihn in wenig beständige Metallderivate über. Werden letztere mit Jodmethyl erhitzt, so entsteht Methylsalicylsäure-Methyläther: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CO.OCH^3\end{cases}$, als ein bei 248° C. siedendes Oel; aus letzterem lässt sich durch Kochen mit Natronlauge und Zerlegen des hierdurch entstehenden Natriumsalzes durch Salzsäure die in farblosen, bei 98° C. schmelzenden Tafeln krystallisirende Methylsalicylsäure: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CO.OH\end{cases}$, darstellen.

Der Salicylsäure-Methyläther findet wegen seines angenehmen Geruches Anwendung zu Parfümeriezwecken. Er büsst an Wohlgeruch ein, wenn er direct und nicht mit Wasserdämpfen destillirt wird.

Der Salicylsäure-Aethyläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, siedet bei 221° C.; der Salicylsäure-Amyläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^5H^{11}\end{cases}$, bei 290 bis 295° C.

2. Meta-Oxybenzoësäure: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ (1, 3), entsteht beim Schmelzen von Meta-Brom-, Chlor-, Jod- und Sulfobenzoësäure mit Kalihydrat. Sie krystallisirt in Warzen, die aus mikroskopischen Blättchen bestehen. Sie schmilzt bei 200° und sublimirt unzersetzt. Sie löst sich bei 0° in 265 Thln. Wasser. Durch Eisenchlorid wird letztere Lösung nicht gefärbt. Sie wirkt nicht antiseptisch.

3. Para-Oxybenzoësäure: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ (1, 4), wird gebildet beim Schmelzen von Para-Chlor-, Brom-, Jod- und Sulfobenzoësäure, von Anissäure, sowie von vielen Harzen (z. B. Benzoë, Aloë, Drachenblut, Acaroïdharz) mit Kalihydrat. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von salicylsaurem Kalium oder von Phenolkalium im Kohlensäurestrom auf 220° C. (vergl. S. 746).

Die Paraoxybenzoësäure krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in farblosen, durchsichtigen monoklinen Prismen, welche bei 210° unter theilweiser Zersetzung in Phenol und Kohlensäureanhydrid schmelzen. Sie löst sich bei 0° in 550 Thln. Wasser. In Chloroform ist sie nur sehr wenig löslich — Unterschied von der Salicylsäure —. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung nicht, sondern erzeugt nur einen gelben, amorphen Niederschlag. Sie wirkt nicht antiseptisch.

Anissäure: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CO.OH\end{cases}$ (Methylparaoxybenzoësäure), wird gebildet bei der Oxydation von Anisaldehyd (s. S. 725), von Anethol: $C^{10}H^{12}O$, und von Anisöl

mittelst Salpetersäure oder Chromsäure. Zur Darstellung erwärmt man gelinde ein Gemisch aus 6 Thln. $K^2Cr^2O^7$, 9 Thln. Wasser, 7 Thln. H^2SO^4 und 1 Thl. Anisöl. Nach Beendigung der Einwirkung verdünnt man mit Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Anissäure ab und reinigt sie durch Umkrystallisation aus heissem Wasser.

Die Anissäure krystallisirt in farblosen, unzersetzt sublimirbaren, bei 184,2° C. schmelzenden Nadeln, die kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Durch Schmelzen mit Kalihydrat oder Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht sie in Paraoxybenzoësäure über. Mit Barythydrat erhitzt zerfällt sie in Kohlensäureanhydrid und Anisol: $C^6H^5.O.CH^3$ (s. S. 699). Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure entsteht Nitro- und Dinitroanissäure. Letztere wird durch Ammoniak in Chrysanissäure: $C^6H^2(NO^2)^2\begin{cases}NH^2\\CO.OH\end{cases}$ (Dinitroparaamidobenzoësäure), übergeführt.

Zu den Säuren der Formel $C^7H^6\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ zählen die Oxytoluylsäuren und die Mandelsäure.

Drei der isomeren Oxytoluylsäuren, die sogenannten Kresotinsäuren, entstehen, entsprechend der Salicylsäure (s. S. 745), beim Erhitzen der Natriumverbindungen der drei isomeren Kresole: $C^6H^4(CH^3).OH$ im Kohlensäurestrome auf 180° C. Die Kresotinsäure aus Orthokresol schmilzt bei 163 bis 164° C.; die aus Metakresol bei 174° C. und die aus Parakresol bei 150° C. Alle drei krystallisiren in Nadeln. Ihre wässerigen Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Mandelsäure: $C^6H^5.CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO.OH\end{matrix}$ (Phenylglycolsäure), entsteht beim Kochen von Amygdalin mit concentrirter Salzsäure oder bei längerem Erhitzen von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit verdünnter Salzsäure auf etwa 90° C. Zu ihrer Darstellung kocht man am geeignetsten die Verbindung des Benzaldehyds mit saurem schwefligsaurem Natrium (50 Thle.) am Rückflusskühler 9 Stunden lang mit alkoholischer Cyankaliumlösung (25 Thln. KCN, 250 Thln. Alkohol von 90 Proc.), befreit die braune, das Nitril der Mandelsäure: $C^6H^5.CH(OH).CN$, enthaltende Lösung durch Destillation vom Alkohol und kocht alsdann den syrupartigen Rückstand mit Salzsäure. Aus der auf diese Weise erzielten Lösung wird die gebildete Mandelsäure durch Eindampfen zur Trockne, Ueberführen derselben in das Baryumsalz, Zerlegen des letzteren, nach dem Auswaschen mit Aether-Alkohol, mit Schwefelsäure und schliessliches Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Die Mandelsäure krystallisirt in farblosen, bei 115° C. schmelzenden Tafeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch Oxydation geht sie in Benzoësäure, durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure in Phenylessigsäure (s. S. 740) über.

Von den zahlreichen isomeren Säuren der Formel $C^8H^8\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ sind bekannt:

1. Oxymesitylensäure: $C^6H^2(CH^3)^2\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$, gebildet durch Schmelzen von Mesitylensulfosäure mit Kalihydrat bei 240 bis 250° C., krystallisirt in glänzenden, bei 176° C. schmelzenden, in Wasser kaum löslichen Nadeln. Eisenchlorid färbt die Lösung der freien Säure und die ihrer Salze tief blau.

2. Melilotsäure: $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\ CH^2.CH^2\text{—}CO.OH\end{matrix}\right.$ (1, 2) (Hydrocumarsäure), findet sich theils frei, theils in Verbindung mit Cumarin im Steinklee (Melilotus officinalis) und in den Fahamblättern. Sie entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung von Cumarin: $C^9H^6O^2$, und von Cumarsäure: $C^9H^8O^3$. Sie krystallisirt in farblosen, bei 82° C. schmelzenden Prismen, die sich in 20 Thln. Wasser lösen.

3. Hydroparacumarsäure: $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\ CH^2.CH^2\text{—}CO.OH\end{matrix}\right.$ (1, 4), entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Paracumarsäure: $C^9H^8O^3$. Sie bildet kleine monokline, bei 125° C. schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle.

4. Phloretinsäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\ C^2H^4\text{—}CO.OH\end{matrix}\right.$, bildet sich neben Phloroglucin beim Erhitzen von Phloretin: $C^{15}H^{14}O^5$, mit Kalilauge. Sie krystallisirt in langen, bei 128 bis 130° C. schmelzenden, in Wasser schwer löslichen Prismen.

5. Tropasäure: $C^6H^5.CH\left\langle\begin{matrix}CH^2.OH\\ CO.OH\end{matrix}\right.$ (Phenylhydracrylsäure), entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Atropin mit rauchender Salzsäure auf 120 bis 130° C. Sie bildet feine, farblose, bei 117 bis 118° C. schmelzende Krystalle, die sich in 50 Thln. kalten Wassers lösen. Durch längeres Erhitzen mit Salzsäure oder mit Barythydrat geht sie unter Wasserabspaltung in Atropa- und in Isoatropasäure: $C^9H^8O^2$, über.

6. Phenylmilchsäure: $C^6H^5.CH^2.CH\left\langle\begin{matrix}OH\\ CO.OH\end{matrix}\right.$, wird gebildet durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Phenylchlormilchsäure, das Additionsproduct der Zimmtsäure und der unterchlorigen Säure. Sie krystallisirt in farblosen, bei 94° C. schmelzenden Nadeln.

Tyrosin: $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\ C^2H^3(NH^2)\text{—}CO.OH\end{matrix}\right.$.

Das Tyrosin findet sich bisweilen im pathologischen Harne (s. S. 602), in der Leber, der Milz, der Pankreasdrüse, sowie im alten Käse. Neben Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure wird es gebildet beim anhaltenden Kochen von Eiweissstoffen, Horn etc. mit verdünnten Mineralsäuren. Um es darzustellen, kocht man 1 Thl. Hornspäne mit 4 Thln. Wasser und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure unter Ersatz des verdampfenden Wassers etwa 20 bis 24 Stunden lang, sättigt hierauf die Flüssigkeit mit Kalkmilch, filtrirt, dampft das Filtrat auf ein kleines Volum ein und übersättigt es alsdann mit Essigsäure. Das Tyrosin scheidet sich hierdurch allmälig aus, während das Leucin etc. in Lösung bleibt; durch Umkrystallisation aus heissem Wasser ist es schliesslich zu reinigen.

Das Tyrosin bildet seidenglänzende, büschelförmig gruppirte feine Nadeln, welche sich in etwa 1900 Thln. kalten, 150 Thln. kochenden Wassers, schwer in Alkohol und kaum in Aether lösen. Nach seinem Verhalten gegen Agentien

ist es als die Amidoverbindung der Phloretinsäure oder der Hydroparacumarsäure aufzufassen.

Wie bereits S. 602 erwähnt, erleidet die Lösung des Tyrosins beim Kochen mit salpetersaurer Quecksilberoxydlösung eine Rothfärbung. Diese Reaction wird wesentlich verschärft durch Zusatz von wenig salpetriger Säure (mit Wasser verdünnter rauchender Salpetersäure) zu der kochenden, mit salpetersaurer Quecksilberoxydlösung versetzten Flüssigkeit. Die kirschroth gefärbte Mischung scheidet beim Stehen dunkelrothe Flocken ab.

Uebergiesst man Tyrosin in einer Porcellanschale mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich beim gelinden Erwärmen mit vorübergehend rother Farbe auf. Sättigt man alsdann nach dem Verdünnen mit Wasser die Flüssigkeit mit fein vertheiltem Baryumcarbonat, so erleidet das Filtrat auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter, neutraler Eisenchloridlösung eine schön violette Färbung. Durch letztere Reaction lässt sich Tyrosin noch in einer Verdünnung von 1 : 6000 erkennen.

II. Einbasische und dreiatomige Säuren.

$C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$ Dioxybenzoësäuren

$C^6H^2(CH^3)\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$ Orsellinsäure

Von den sechs theoretisch möglichen Dioxybenzoësäuren: $C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$, sind bis jetzt vier bekannt, welche als Dioxybenzoësäure, Resorcincarbonsäure, Hydrochinoncarbonsäure oder Oxysalicylsäure und Protocatechusäure bezeichnet werden.

Protocatechusäure: $C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$ (1, 3, 4; CO.OH in 1), entsteht (meist neben Paraoxybenzoësäure s. S. 753), beim Schmelzen von Kino, Guajakharz, Benzoë, Drachenblut, Myrrhe, Asa foetida, Acaroïdharz und anderen Harzen mit Kalihydrat. Sie wird ferner gebildet bei der Oxydation des Narceïns und Narcotins, sowie bei der Einwirkung schmelzenden Kalihydrats auf Catechin, Vanillin, Apiin, Eugenol, Chinasäure, Bromanissäure, Bromparaoxybenzoësäure, Para- und Metakresolsulfosäure etc. Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in Nadeln oder Blättern, welche sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösen. Sie schmilzt bei 199° C. Eisenchlorid färbt ihre Lösung blaugrün; auf Zusatz von wenig Sodalösung geht die Färbung in Blau, auf weiteren Zusatz in Roth über.

Von der Protocatechusäure leiten sich ab die Methylprotocatechusäure oder Vanillinsäure: $C^6H^3\begin{cases}OH\\OCH^3\\CO.OH\end{cases}$ (s. S. 727), und die Dimethylprotocatechusäure oder Veratrumsäure: $C^6H^3\begin{cases}(OCH^3)^2\\CO.OH\end{cases}$. Letztere Säure findet sich gebunden an Veratrin im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*), aus dem sie sich mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausziehen lässt. Zur weiteren Gewinnung versetzt man den alkoholischen Auszug mit Kalkmilch, filtrirt, und destillirt den Alkohol ab. Hierbei scheidet sich das Veratrin aus, wogegen das veratrumsaure Calcium in Lösung bleibt. Durch Zusatz von Salzsäure kann alsdann die freie Säure abgeschieden und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Veratrumsäure wird ferner gebildet bei der Spaltung des sogenannten in Wasser löslichen Veratrins, sowie bei der Oxydation von Methylkreosol (siehe S. 713) und von Methyleugenol: $C^6H^3\begin{cases}C^3H^5\\(OCH^3)^2\end{cases}$, mittelst übermangansauren Kaliums. Sie bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 179,5° C. schmelzende Nadeln. Mit überschüssigem Baryumhydrat erhitzt zerfällt sie in Veratrol (s. S. 709) und CO^2.

Orsellinsäure: $C^6H^2(CH^3)\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$, entsteht aus dem in verschiedenen Flechten der Gattung *Lecanora* und *Roccella* enthaltenen Erythrin: $C^{20}H^{22}O^{10} + 1\frac{1}{2}H^2O$, einer ätherartigen Verbindung der Orsellinsäure mit Erythrit (s. S. 193), sowie aus der in den gleichen Flechten vorkommenden Lecanorsäure: $C^{16}H^{14}O^7 + H^2O$ (Orsellsäure oder Diorsellinsäure), durch Kochen mit Kalk oder Barytwasser. Die Orsellinsäure bildet bitter schmeckende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, die bei 176° C. schmelzen und dabei in CO^2 und Orcin: $C^6H^3(CH^3)(OH)^2$, zerfallen.

Zu den einbasischen und dreiatomigen Säuren zählen ferner die Verbindungen der Formel $C^9H^{10}O^4$ oder $C^8H^7\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$, die Everninsäure, die Hydrokaffeesäure und die Hydroumbellsäure (s. dort).

III. Einbasische und vieratomige Säuren.

Von einbasischen und vieratomigen Säuren ist bis jetzt nur eine bekannt, die Gallussäure: $C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\CO.OH\end{cases}$.

Gallussäure: $C^7H^6O^5 + H^2O$ oder $C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\CO.OH\end{cases} + H^2O$.

(C: 44,68; H: 3,19; O: 42,55; H^2O: 9,58.)

Syn.: *Acidum gallicum*, Trioxybenzoësäure.

Geschichtliches. Die Gallussäure ist zuerst von Scheele (1785) im reinen Zustande dargestellt und später von Pelouze (1834) und von Liebig (1834) analysirt und näher untersucht worden.

Die Gallussäure findet sich fertig gebildet im chinesischen Thee, in den Bärentraubenblättern, im Sumach (den jüngeren Zweigen von *Rhus coriaria*), in den Arnicablüthen, der Granatwurzelrinde, in den Wurzeln von *Veratrum album*, *Helleborus niger*, *Colchicum autumnale*, *Cephaëlis ipecacuanha*, in den Divi-Divi-Schoten (Frucht von *Caesalpinia coriaria*), in den Galläpfeln etc.

Sie entsteht aus der Gallusgerbsäure beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, sowie beim Schimmeln oder Gähren ihrer wässerigen Lösung. Künstlich wird sie gebildet beim Kochen von Dijodsalicylsäure: $C^6H^2J^2(OH)—CO.OH$, mit Kalilauge oder beim Schmelzen von Bromprotocatechusäure: $C^6H^2Br(OH)^2—CO.OH$, mit Kalihydrat.

Darstellung. Zur Darstellung der Gallussäure koche man 1 Thl. rohe Gallusgerbsäure oder 2 Thle. grob gepulverter chinesischer Galläpfel mit 6 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, 5 Thle. Wasser) 15 Minuten lang, colire die heisse Flüssigkeit und stelle sie 1 bis 2 Tage bei Seite. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle sind alsdann zu sammeln, auszupressen und aus kochendem Wasser, unter Zufügen von etwas Thierkohle, umzukrystallisiren.

Die Darstellung der Gallussäure kann auch derartig ausgeführt werden, dass man grob gepulverte Galläpfel mit Wasser zu einem Brei anrührt und letzteren unter Ergänzung des verdunstenden Wassers bei 20 bis 30° so lange stehen lässt, bis nach einigen Wochen eine Probe der abfiltrirten Flüssigkeit in verdünnter Leimlösung nur noch einen geringen Niederschlag erzeugt. Hierauf koche man die Masse mit der 6- bis 8fachen Menge Wasser aus und reinige die aus dem colirten Auszuge sich allmälig ausscheidende Gallussäure, wie oben erörtert.

Eigenschaften. Die Gallussäure bildet farblose, geruchlose, seidenglänzende Nadeln von herbem, säuerlichem Geschmacke. Sie löst sich in 100 Thln. kalten und in 3 Thln. kochenden Wassers zu einer schwach sauer reagirenden Flüssigkeit. In Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich. Bei 100° verliert sie ihr Krystallwasser; bei 200° schmilzt sie und zerfällt bei etwas höherer Temperatur in CO^2 und Pyrogallol (s. S. 714).

Durch Erwärmen mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 140° C. geht die Gallussäure in Rufigallussäure: $C^{14}H^8O^8 + 2H^2O$, ein Derivat des Anthracens: $C^{14}H^{10}$, über. Salpetersäure verwandelt in der Wärme die Gallussäure in Oxalsäure. Chlor, sowie Salzsäure und chlorsaures Kalium zersetzen sie in tief greifender Weise. Brom führt sie in Monobrom- und in Dibromgallussäure über. Acetylchlorid erzeugt beim Kochen Triacetylgallussäure: $C^6H^2(O.C^2H^3O)—CO.OH$, die in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirt.

In wässeriger Lösung scheidet die Gallussäure aus Gold- und Silbersalzlösungen die Metalle ab. In Eisenoxydsalzlösungen bewirkt sie einen blauschwarzen Niederschlag; in ammoniakalischer Pikrinsäurelösung ruft sie zunächst eine Rothfärbung hervor, die jedoch alsbald in Grün übergeht. Leim-, Eiweiss- und Alkaloidlösungen werden durch Gallussäure nicht gefällt, ebensowenig Fehling'sche Kupferlösung reducirt — Unterschiede von der Gallusgerbsäure. Bleibt die wässerige Lösung der Gallussäure längere Zeit mit der Luft in Berührung, so findet unter Braunfärbung allmälig Zersetzung statt.

Als einbasische und vieratomige Säure bildet die Gallussäure vermöge ihres Charakters als dreiatomiges Phenol mit 1, 2, 3 und 4 Atomen einwerthiger Metalle Salze — Gallate —, die jedoch wenig beständig sind. Bei Gegenwart von überschüssiger alkalischer Basis färben sich dieselben, in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff, rasch braun.

Die Gallussäure dient zur Darstellung der Pyrogallussäure (s. S. 714) sowie in der Photographie zum Entwickeln der Bilder.

Gallusgerbsäure.

Syn.: *Acidum tannicum*, Tannin, Digallussäure, Gerbsäure.

Geschichtliches. Die Gallusgerbsäure wurde bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von Devreux und von Seguin als ein eigenthümlicher Bestandtheil der Galläpfel unterschieden, jedoch erst von Berzelius im reinen oder nahezu reinen Zustande dargestellt. Ihre chemische Natur und ihre Beziehungen zur Gallussäure sind besonders durch Pelouze, Liebig, Strecker, Rochleder, Hlasiwetz und in neuerer Zeit (1872) besonders durch Schiff erforscht worden.

Vorkommen. Die Gallusgerbsäure findet sich besonders in den von *Cynips gallae tinctoriae* auf den Blattknospen und jüngeren Aesten von *Quercus lusitanica var. tinctoria* erzeugten kleinasiatischen Galläpfeln (*Gallae turticae*) (bis zu 60 und 70 Proc.), den durch den Stich von *Aphis chinensis* auf den Blattstielen und Zweigen von *Rhus semialata* erzeugten chinesischen oder japanesischen Galläpfeln (etwa 70 Proc.), sowie in den durch *Cynips Quercus* an den Fruchtbechern und der Frucht von *Quercus pedunculata* und *Qu. sessiliflora* hervorgerufenen ungarischen Galläpfeln, den Knoppern (etwa 30 Proc.). Auch in dem Sumach (s. S. 757) ist Gallusgerbsäure enthalten.

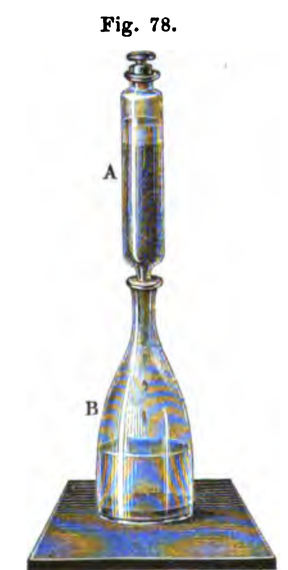
Aus Gallussäure wird sie gebildet durch Erhitzen derselben mit Phosphoroxychlorid auf 100 bis 120° C., sowie beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit wenig Arsensäure.

Darstellung. a. Aus kleinasiatischen Galläpfeln (*Gallae turticae*). 10 Thle. grob gepulverter Galläpfel werden in einer Flasche oder geeigneter in einem Verdrängungsapparate*) (Fig. 78 a. f. S.) mit einem Gemische aus 12 Thln. Aether und 3 Thln. Alkohol übergossen, nach zweitägigem Stehen werde die gebildete Lösung von dem Rückstande getrennt und letzterer alsdann abermals mit etwa 10 Thln. obigen Aether-Alkohols extrahirt. Die auf diese Weise erzielten, mit einander gemischten und filtrirten Auszüge versetze man hierauf mit $1/3$ ihres Volumens Wasser, schüttle das Gemisch in einem Scheidetrichter wiederholt tüchtig durch und überlasse es schliesslich der Ruhe. Es pflegen sich hierbei gewöhnlich drei Schichten zu bilden, von denen die untere wässerige den grössten Theil der Gallusgerbsäure enthält, während in den daraufschwimmenden ätherischen Schichten, neben kleinen Mengen von Gallusgerbsäure, besonders Farbstoffe, Harze, Fett, Gallussäure etc. in Lösung bleiben.

*) Der Verdrängungsapparat ist in der Weise zu beschicken, dass man, nach Verschluss der unteren Oeffnung von *A* mit einem losen Baumwollenpfropfen, auf letzteren zunächst eine Schicht pulverfreier, grob zerstossener Galläpfel bringt und auf diese dann die übrigen, etwas feiner zerstossenen Galläpfel schüttet. Hierauf werde von dem Aether-Alkohol in (*A*) soviel eingegossen, dass die Galläpfel, nachdem sie sich vollständig damit durchzogen haben, noch von einer 1 ccm hohen Flüssigkeitsschicht bedeckt sind. Sodann werde (*A*) mit einem Stopfen fest verschlossen und letzterer erst dann geöffnet, wenn die Flüssigkeit nach (*B*) abfliessen soll.

Nach vollständiger Klärung trenne man die untere wässerige Schicht von den beiden oberen, lasse die Lösung unter Umrühren im Wasserbade bei **mässiger** Wärme verdunsten und zerreibe schliesslich den trocknen Rückstand zu einem sehr feinen Pulver.

Fig. 78.



Aus den ätherischen Schichten lässt sich durch abermaliges Ausschütteln mit Wasser oder durch Abdestilliren des Aether-Alkohols, nach vorhergegangenem Zusatze von etwas Wasser, eine weitere Menge Gerbsäure, jedoch von etwas geringerer Reinheit, als die zuerst erhaltene, gewinnen.

Die Gallusgerbsäure resultirt in noch etwas grösserer Reinheit, wenn man die durch Ausschütteln erzielte wässerige Tanninlösung vor dem Eindampfen nochmals mit Aether durchschüttelt und erst dann, nach abermaliger vollständiger Klärung, die untere wässerige Schicht bei mässiger Wärme eintrocknet.

b. Aus chinesischen Galläpfeln (*Gallae chinenses*). Der aus 10 Thln. grob gepulverter chinesischer Galläpfel durch zweimalige Extraction mit Aether-Alkohol erhaltene Auszug (vergl. oben) werde mit 2 bis 3 Thln. Wasser versetzt und alsdann durch Destillation im Wasserbade von Alkohol und Aether möglichst befreit. Der Destillationsrückstand werde hierauf unter öfterem Umrühren bei **mässiger** Temperatur zur Trockne gebracht, sodann in der $1^1/_2$- bis 2 fachen Menge Wassers gelöst, die Lösung bei 50 bis 60° C. bis zur vollständigen Klärung erwärmt und endlich nach dem Erkalten filtrirt. Die auf diese Weise erzielte klare Lösung ist schliesslich abermals bei **mässiger** Wärme zu verdunsten und der Rückstand nach dem vollständigen Austrocknen zu einem feinen Pulver zu zerreiben.

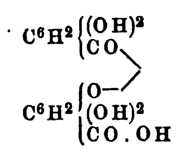
Um das Tannin locker und leicht zerreiblich zu machen, füge man der bis zum dicken Syrup eingedampften Lösung eine kleine Menge alkoholhaltigen Aethers zu, breite dann die Lösung in dünner Schicht auf flachen Gefässen aus und trockne sie an einem 50 bis 60° C. warmen Orte aus.

Das sogenannte lockere Krystalltannin, *Acidum tannicum laevissimum*, welches sich im Handel in lockeren, blättrigen, schneeballartigen Massen findet, verdankt seine scheinbar krystallinische Beschaffenheit nur der Art und Weise, in der es getrocknet wird. Zu seiner Bereitung versetzt man die syrupösen Tanninlösungen mit wenig alkoholhaltigem Aether, streicht sie alsdann in dünner Schicht auf Bleche und trocknet hierauf die Masse in einem auf etwa 50° C. erwärmten Ofen, in welchem eine schwache Luftverdünnung hergestellt wird, vollständig aus.

Das sogenannte compacte Krystalltannin, welches im Handel in feinen Fäden oder in gelben bis gelblich-braunen nadelförmigen Massen vorkommt, wird in der Weise bereitet, dass man die wässerige Tanninlösung soweit eindampft, dass der Verdampfungsrückstand sich nach dem Erkalten zerbrechen lässt. Diese Masse wird sodann in doppelwandige, mit Dampf zu heizende Kessel, deren Boden durchlöchert ist, gebracht. Durch jene am Boden des Kessels befindlichen feinen Oeffnungen tritt dann das erwärmte und dadurch wieder erweichte Tannin aus und spinnt sich, da der Kessel etwa

5 m vom Boden entfernt aufgestellt ist, zu einem feinen Faden aus. Diese Tanninfäden werden während des Herabfallens durch Erwärmung des Fallraumes getrocknet und hierauf auf einem rotirenden Cylinder aufgewickelt. Von letzterem wird dann das fertige Präparat in langen Fäden abgenommen und schliesslich zerkleinert.

Die nach obigen Bereitungsweisen resultirende Gallusgerbsäure besteht im Wesentlichen aus einer anhydridartigen Verbindung der Gallussäure, der sogenannten Digallussäure: $C^{14}H^{10}O^{9}$, der wechselnde Mengen eines Digallussäure-Glycosids, d. h. einer Verbindung der Digallussäure mit Traubenzucker, beigemengt sind. Ob die in den Galläpfeln selbst enthaltene Gerbsäure ausschliesslich aus letzterem, jedenfalls sehr leicht zersetzbaren und schon theilweise bei seiner Darstellung und Reinigung zerfallenden Digallussäure-Glycoside besteht oder bereits aus einem Gemenge desselben mit freier Digallussäure, ist noch unentschieden. Die frühere, besonders von Strecker vertretene Ansicht, dass die käufliche Gallusgerbsäure aus einem Glycoside der Formel $C^{27}H^{22}O^{17}$ bestehe, hat sich nicht bestätigt, da die aus dem Tannin abspaltbaren Zuckermengen sich je nach der Darstellung desselben als sehr wechselnde erwiesen. Die Constitution der Digallussäure, welche die Hauptmenge des reinen, käuflichen Tannins ausmacht, dürfte vielleicht durch nachstehende, eine einbasische und sechsatomige Säure repräsentirende Formel auszudrücken sein:



Sie erscheint hiernach als 2 Mol. Gallussäure minus 1 Mol. Wasser. In der Gleichung:

$$2C^{7}H^{6}O^{5} - H^{2}O = C^{14}H^{10}O^{9}$$

dürfte daher die nach Schiff realisirbare Umwandlung von Gallussäure in Gallusgerbsäure (Digallussäure) (s. oben) einen Ausdruck finden, ebenso wie die leichte Umwandlung der Gallusgerbsäure in Gallussäure durch die Gleichung:

$$C^{14}H^{10}O^{9} + H^{2}O = 2C^{7}H^{6}O^{5}$$

zu veranschaulichen sein würde.

Eigenschaften. Die Gallusgerbsäure bildet eine farblose oder schwach gelbliche, leicht zerreibliche, amorphe Masse von stark adstringirendem, jedoch nicht bitterem Geschmacke. Am Lichte erleidet sie, selbst in verschlossenen Gefässen, eine Gelb- bis Braunfärbung. Bei weniger sorgfältiger Darstellung besitzt die Gallusgerbsäure einen eigenthümlichen Geruch und mehr oder minder gelbe bis braune Farbe. Sie löst sich in etwa 6 Thln. Wasser, 6 Thln. Glycerin und in 1 Thl. Alkohol von 90 Proc. zu einer gelblich gefärbten, Lackmus röthenden Flüssigkeit.

Von Aether wird sie nur dann gelöst, wenn derselbe Wasser oder Alkohol enthält. Reiner Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, fette und ätherische Oele (Bittermandelöl ausgenommen) lösen sie nicht. Bei Luftabschluss lässt sich die wässerige Tanninlösung längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren, bei Luftzutritt nimmt sie unter Aufnahme von Sauerstoff allmälig eine dunklere Färbung an, gleichzeitig findet Bildung von Zucker, von Gallussäure und zuweilen auch von Ellagsäure: $C^{14}H^8O^9$ (s. unten), statt. Essigsaures Kalium, Chlorkalium, Chlornatrium und viele andere Salze, sowie die starken Mineralsäuren scheiden die Gerbsäure aus ihren nicht zu verdünnten wässerigen Lösungen ab.

Beim Erwärmen färbt sich die Gallusgerbsäure bei 150 bis 160° C. dunkler, bei 210 bis 215° C. zerfällt sie in CO^2, Pyrogallol und zurückbleibende Melangallussäure: $C^6H^4O^2$. Gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sie sich wie die Gallussäure (s. S. 758). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie mit Kalilauge geht sie in Gallussäure über. Chlor, Brom, Chromsäure, Braunstein, übermangansaures Kalium etc. zersetzen die Gerbsäure unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung nicht näher charakterisirter Verbindungen. Jod wird von Gerbsäurelösung in beträchtlicher Menge aufgenommen zu einer rothbraun gefärbten Flüssigkeit, in welcher durch Stärkekleister kein freies Jod mehr nachweisbar ist.

Reine, oxydfreie Eisenoxydulsalze färben Gerbsäurelösung zunächst nicht, alsbald tritt jedoch eine violette Färbung auf und entsteht allmälig auch ein blauschwarzer, äusserst fein vertheilter Niederschlag. Mit Eisenoxydsalzen liefert sie einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd. Bei sehr grosser Verdünnung der beiderseitigen Lösungen entsteht nur eine blaue, klare Flüssigkeit, welche sich nach einiger Zeit unter Abscheidung dunkler Flocken und Bildung von Eisenoxydulsalz grün färbt. Die in Wasser löslichen Salze der Vanadinsäure rufen in Gerbsäurelösung ebenfalls einen blauschwarzen Niederschlag hervor. Die Auflösungen der meisten Pflanzenbasen, sowie die verschiedener Bitterstoffe werden durch Gerbsäure gefällt. In gleicher Weise werden gefällt die Lösungen von Stärkemehl, Eiweiss und Leim. Der in Leimlösung erzeugte Niederschlag, sowie das Einwirkungsproduct von Gallusgerbsäure auf thierische Haut widerstehen jedoch der Fäulniss nicht, es ist daher die Gallusgerbsäure nicht brauchbar zur Herstellung von Leder. Auch die Salze der meisten Schwermetalle erzeugen mit Tanninlösung Niederschläge der entsprechenden gerbsauren Salze — Tannate —. Dieselben besitzen, ebenso wie die in Wasser löslichen Alkalitannate nur eine sehr geringe Beständigkeit und meist eine sehr wechselnde Zusammensetzung. Die mit verdünnten Alkalicarbonatlösungen versetzte Auflösung von Gerbsäure färbt sich an der Luft bald grün, die mit Kalkwasser versetzte blau und die mit Barytwasser ver-

mischte blaugrün. Auf alkalische Kupferlösung, sowie auf Silber- und Goldsalzlösungen wirkt Gerbsäure reducirend ein.

Anwendung. Die Gallusgerbsäure dient als Adstringens zu arzneilichen Zwecken. Sie findet ferner in ausgedehntem Maasse Verwendung in der Färberei, in der Tintenfabrikation, sowie zum Klären des Bieres. Ihre wässerige Lösung (1 : 10), sowie auch ein directer Auszug von Galläpfeln (*Tinctura gallarum*, aus 1 Thl. gepulverten Galläpfeln und 5 Thln. verdünnten Alkohols bereitet) dienen als Reagentien auf Eisenoxydsalze und auf Alkaloide.

Prüfung. Die Gallusgerbsäure bilde ein gelblich-weisses, geruchloses Pulver oder eine gelbliche, scheinbar krystallinische Masse (vergl. oben). Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verbrenne sie bis auf einen unwägbaren Rückstand. Die 1 : 10 bereitete wässerige Lösung sei vollkommen klar und nur von weingelber Farbe. Auch in Alkohol (1 : 10) löse sich die Gerbsäure klar auf, und es verursache ein Zusatz von Aether in letzterer Lösung keine Trübung.

Ellagsäure: $C^{14}H^8O^9 + H^2O$, findet sich in geringer Menge in der Granatwurzelrinde, in der Tormentillwurzel und in den Galläpfeln. Sie bildet ferner einen Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegenart — Bezoarsäure —. Sie wird gebildet bei Einwirkung von Luft auf Gerbsäure- und Gallussäurelösung; bei Einwirkung von Phosphorchlorid, von Jod und Wasser und von Arsensäure auf Gallussäure; bei der Zersetzung von Gallussäureäthyläther mit Natriumcarbonat, sowie durch Zersetzung der Granatwurzel- und der Ellagengerbsäure (s. dort). Sie bildet ein blassgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes, geschmackloses Pulver, welches in Wasser und Alkohol nur sehr schwer löslich ist. Ihre intensiv gelb gefärbten Lösungen in Aetzalkalien färben sich an der Luft blutroth. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen dunkelblau. Löst man wenig feste Ellagsäure in Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, so tritt nach einigen Secunden eine blutrothe Färbung auf.

Von den übrigen Gerbsäuren wird später die Rede sein.

Chinasäure: $C^7H^{12}O^6 + H^2O$ oder $C^6H^7\begin{cases}(OH)^4\\CO.OH\end{cases} + H^2O$, findet sich an Calcium und an Chinabasen gebunden zu 5 bis 8 Proc. in den ächten Chinarinden. Sie kommt ferner vor in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraute, in *Galium Molugo* und wahrscheinlich noch in vielen anderen Pflanzen. Zur Darstellung macerirt man gepulverte Chinarinde 2 bis 3 Tage lang mit kaltem Wasser, fügt alsdann etwas Kalkmich zu, filtrirt und dampft zum Syrup ein. Das nach längerem Stehen ausgeschiedene chinasaure Calcium: $(C^7H^{11}O^6)^2Ca + 10H^2O$, ist durch Umkrystallisiren zu reinigen und schliesslich durch Oxalsäure zu zerlegen. Die Chinasäure krystallisirt in rhombischen, in Wasser leicht, in starkem Alkohol schwer löslichen Prismen, die bei 162° C. schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Hydrochinon, Brenzcatechin, Phenol, Benzoësäure und andere Producte. Oxydirende Substanzen zersetzen sie in Chinon (s. S. 711), Kohlensäure und Ameisensäure. Im Organismus des Menschen und Thieres geht sie in Hippursäure über.

Die Halogenverbindungen der Säureradicale aromatischer Säuren, ebenso die aromatischen Säureanhydride entsprechen sowohl bezüglich

ihrer Bildungsweise, als auch ihrer Eigenschaften den analogen Verbindungen der Fettkörperclasse (vergl. S. 441 bis 445). Das Gleiche gilt für die Aethersäuren und die zusammengesetzten Aether aromatischer Verbindungen. Auch die Darstellung und die Eigenschaften der aromatischen Ketone, sowohl der einfachen als auch der gemischten, entspricht im Wesentlichen denen der Ketone der Fettkörperclasse (vergl. S. 227 u. f.).

Das Diphenylketon: $C^6H^5—CO—C^6H^5$ (Benzophenon), bildet farblose, bei 48 bis 49° C. schmelzende, rhombische Prismen; das Methyl-Phenylketon: $C^6H^5—CO—CH^3$ (Acetophenon), farblose, bei + 14° C. schmelzende Blätter (Siedepunkt 200° C.).

n. Styrolverbindungen.

Als „Styrolverbindungen" fasst man eine Anzahl aromatischer Körper zusammen, welche sich von den entsprechenden Benzolabkömmlingen durch einen Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden, z. B.:

$C^6H^5—CH=CH^2$	$C^6H^5—CH^2—CH^3$	$C^6H^5—CH=CH—CO.OH$
Styrol	Aethylbenzol	Zimmtsäure
	$C^6H^5—CH^2—CH^2—CO.OH$	
	Phenylpropionsäure	

Dieser Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff bedingt, dass in den Styrolverbindungen 2 Atome Kohlenstoff der am Benzolkern befindlichen Seitenkette durch eine doppelte Bindung vereinigt sind. Es stehen somit die Styrolverbindungen zu den entsprechenden Benzolabkömmlingen mit gesättigten Seitenketten in einer ähnlichen Beziehung wie die Acrylverbindungen zu den correspondirenden Fettkörpern (vergl. S. 573). Auch in dem Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, gegen Halogene und gegen Halogenwasserstoff gleichen die Styrolverbindungen vollständig den Acrylverbindungen (s. S. 513), indem erstere ebenfalls die Fähigkeit besitzen, unter Aufhebung der vorhandenen doppelten Bindung 2 Atome Wasserstoff, 2 Atome Chlor oder Brom und 1 Molecül Halogenwasserstoff direct zu addiren.

Styrol: C^8H^8 oder $C^6H^5.CH=CH^2$ (Phenyläthylen, Vinylbenzol, Cinnamol), findet sich in kleiner Menge im Steinkohlentheer, sowie in einer Menge von 1 bis 2 Proc. im Storax. Aus letzterem kann es leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen, nach Zusatz von etwas Natriumcarbonat, gewonnen werden. Künstlich wird es erhalten: beim Leiten von Acetylen: C^2H^2, durch ein glühendes Rohr (neben Benzol); durch trockne Destillation von Zimmtsäure mit Aetzkalk oder durch Erhitzen derselben mit Wasser auf 200° C.; durch Erwärmen von Hydrobromzimmtsäure: $C^9H^9BrO^2$, mit Sodalösung etc.

Das Styrol bildet eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 144 bis 145° C. siedet. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether. Beim Aufbewahren geht es langsam in eine feste, amorphe, durchsichtige Masse von Metastyrol: $(C^8H^8)^n$, über, welche bei der Destillation jedoch in Styrol zurückverwandelt wird. Bei der Oxydation liefert es Benzoësäure.

Phenylpropylen: C^9H^{10} oder $C^6H^5.CH{=}CH{-}CH^3$, entsteht in geringer Menge bei der Reduction des Zimmtalkohols mittelst Natriumamalgam als farblose, bei 165° C. siedende Flüssigkeit. Isomer damit ist das Allylbenzol: $C^6H^5.CH^2{-}CH{=}CH^2$, welches durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Brombenzol und Bromallyl gebildet wird. Es siedet bei 155° C.

Zu dem Phenylpropylen stehen folgende Verbindungen in naher Beziehung:

$C^6H^5.CH{=}CH{-}CH^3$	$C^6H^5.CH{=}CH{-}CH^2.OH$	$C^6H^5.CH{=}CH{-}COH$
Phenylpropylen	Zimmtalkohol	Zimmtsäurealdehyd
	$C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH$	
	Zimmtsäure	

Zimmtalkohol: $C^9H^9.OH$ oder $C^6H^5.CH{=}CH{-}CH^2.OH$ (Styron, Styrylalkohol, Cinnamylalkohol, Phenylallylalkohol), wird gewonnen durch Destillation von Styracin (s. dort) mit Kalilauge, sowie in geringer Menge durch Erhitzen von Zimmtsäurealdehyd mit alkoholischer Kalilauge. Er bildet farblose, seidenglänzende, hyacinthartig riechende, bei 33° C. schmelzende Nadeln. Er siedet bei 250° C. Bei mässiger Oxydation geht er in Zimmtsäurealdehyd und Zimmtsäure über, bei energischer Oxydation (Salpetersäure) in Benzaldehyd und Benzoësäure. Nascirender Wasserstoff verwandelt ihn in Phenylpropylalkohol: $C^6H^5.C^3H^6.OH$ (s. S. 717).

Zimmtsäurealdehyd: C^9H^8O oder $C^6H^5.CH{=}CH{-}COH$.

(Zimmtaldehyd, Phenylacroleïn.)

Der Zimmtsäurealdehyd bildet den hauptsächlichsten Bestandtheil des ätherischen Zimmt- und Cassiaöles. Er entsteht durch vorsichtige Oxydation des Zimmtalkohols; durch Destillation eines Gemenges von zimmtsaurem und ameisensaurem Calcium; durch Sättigen eines Gemisches aus Benzaldehyd und Acetaldehyd mit Chlorwasserstoff:

$$C^6H^5.COH + CH^3.COH = H^2O + C^6H^5.CH{=}CH{-}COH.$$

Zur Darstellung des Zimmtaldehyds schüttelt man Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, presst die ausgeschiedenen Krystalle aus, wäscht sie mit kaltem Alkohol und zerlegt sie unter möglichster Abhaltung der Luft mittelst verdünnter Schwefelsäure.

Der Zimmtaldehyd ist ein farbloses, zimmtartig riechendes, brennend-aromatisch schmeckendes Oel, welches unter theilweiser Zersetzung bei 220 bis 225° C. siedet. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,04 bei 15° C. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig. An der Luft färbt er sich rasch gelb und geht unter theilweiser Verharzung allmälig in Zimmtsäure über. Oxydirende Agentien verwandeln ihn in Benzaldehyd und Benzoësäure. Mit trocknem Ammoniak vereinigt er sich unter Abspaltung von Wasser zu der krystallinischen Base Hydrocinnamid: $(C^9H^8)^3N^2$.

Zimmtöl.

Syn.: *Oleum cinnamomi cassiae, oleum cassiae*, Zimmtkassienöl.

Das Zimmtöl wird durch Destillation des Zimmts, der Rinde des in China heimischen Zimmtbaumes, *Cinnamomum cassia*, welche etwa 1 Proc. davon enthält, mittelst Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein gelbliches bis gelbbraunes, dickliches Liquidum von angenehmem Zimmtgeruche und von süsslichem, brennend-aromatischem Geschmacke. Es siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 220° C. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 1,035 bis 1,070. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich.

Seine Reaction ist eine schwach saure. Die Polarisationsebene wird durch Zimmtöl nur sehr schwach nach rechts abgelenkt.

Das Zimmtöl besteht im Wesentlichen aus Zimmtaldehyd, dem kleine Mengen eines Kohlenwasserstoffs: $C^{10}H^{16}$, und kleine Mengen von Zimmtsäure beigemengt sind.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Zimmtöles ergiebt sich zunächst durch Geruch und Geschmack, namentlich des daraus dargestellten Zimmtwassers und Oelzuckers (vergl. ätherische Oele). Das hohe specifische Gewicht und das äusserst schwache optische Drehungsvermögen schliessen Verfälschungen mit anderen ätherischen Oelen leicht aus. In Alkohol von 90 bis 91 Proc. löse es sich in jedem Mengenverhältnisse. Eisenchlorid verursache in letzterer Lösung keine Färbung: Nelkenöl etc. —. In rauchender Salpetersäure löse es sich in der Kälte ohne Gasentwickelung auf: Alkohol, fremde Oele —. Frisches Zimmtöl färbt sich kaum hierbei, wohl aber das längere Zeit aufbewahrte. Ueber die Prüfung auf fettes Oel etc. siehe ätherische Oele.

Zeylonisches Zimmtöl.

Syn.: *Oleum cinnamomi zeylanici, oleum cinnamomi acuti.*

Das zeylonische Zimmtöl wird aus den Abfällen des Ceylon-Zimmts, der Rinde von *Cinnamomum zeylanicum*, eines auf Ceylon, in Cochinchina und auf Borneo heimischen Baumes, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Es gleicht in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften im Wesentlichen dem Cassia-Zimmtöle. Der Geruch und Geschmack ist jedoch angenehmer und feiner als der des letzteren. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 1,030 bis 1,045. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch Ceylon-Zimmtöl entweder gar nicht oder doch nur sehr wenig abgelenkt.

Zimmtsäure: $C^9H^8O^2$ oder $C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH$.
(C: 72,97; H: 5,41; O: 21,62.)
Syn.: *Acidum cinnamylicum*, Phenylacrylsäure.

Vorkommen. Die Zimmtsäure findet sich zum Theil frei, zum Theil in Gestalt von zusammengesetzten Aethern im Storax, im Peru- und im Tolubalsam. Sie kommt ferner frei vor in gewissen Sorten von Benzoëharz, sowie in altem ätherischem Zimmtöle.

Sie bildet sich bei vorsichtiger Oxydation des Zimmtsäurealdehyds und des Zimmtalkohols; beim Kochen des Styracins mit Kalilauge; bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäureanhydrid auf Bromstyrol: $C^6H^5.CH{=}CHBr$, und beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid:

$$C^6H^5.COH + CH^3.COCl = HCl + C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH.$$

Darstellung. Zur Darstellung der Zimmtsäure kocht man Storax längere Zeit mit überschüssiger Natronlauge und scheidet aus der filtrirten Lösung die Zimmtsäure durch Zusatz von Salzsäure ab. Nimmt man das Kochen mit Natronlauge in einem Destillationapparate vor, so geht Styrol und Zimmtalkohol über, während zimmtsaures Natrium im Rückstande verbleibt. Die abgeschiedene Zimmtsäure ist nach dem vollständigen Erkalten zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser zu waschen, alsdann in Ammoniumcarbonatlösung aufzulösen und durch Salzsäure wieder zu fällen. Die weitere Reinigung der Zimmtäure geschieht durch Destillation des getrockneten Niederschlags oder durch Umkrystallisation desselben aus siedendem Wasser oder aus Petroleumäther.

Die technische Gewinnung der Zimmtsäure geschieht durch Erhitzen von Acetylchlorid mit Benzaldehyd (aus Toluol dargestellt, s. S. 719), oder von Benzaldehyd (3 Thln.), wasserfreiem Natriumacetat (3 Thln.) und Essigsäureanhydrid (10 Thln.).

Eigenschaften. Die Zimmtsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, fast geruchlosen Nadeln, aus Alkohol in dicken, rhombischen Prismen. Sie schmilzt bei 133° C. und siedet bei 290° C. unter theilweiser Zersetzung. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sie sich unzersetzt sublimiren und bei raschem Erhitzen auch fast unzersetzt destilliren. Mit den Wasserdämpfen ist sie ebenfalls flüchtig. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht dagegen in kochendem Wasser und in Alkohol.

Concentrirte Schwefelsäure, leichter noch rauchende Schwefelsäure, verwandeln die Zimmtsäure in Sulfozimmtsäuren: $C^9H^7(SO^3H)O^2$. Beim Eintragen in kalte concentrirte Salpetersäure geht sie in zwei isomere Nitroverbindungen: $C^9H^7(NO^2)O^2$, die Orthonitrozimmtsäure (Schmelzpunkt 232° C.) und die Paranitrozimmtsäure (Schmelzpunkt 265° C.) über, welche bei der Oxydation Ortho- und Paranitrobenzoësäure liefern. Mit Brom- und Jodwasserstoff addirt sich die Zimmtsäure zu α-Brom- und α-Jodhydrozimmtsäure:

$C^6H^5.CH^2—CHBr—CO.OH$ und $C^6H^5.CH^2—CHJ—CO.OH$; mit unterchloriger Säure zu Phenylchlormilchsäure:

$$C^6H^5.CHCl—CH\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$$

. In ähnlicher Weise erzeugt dampfförmiges Brom Dibromzimmtsäure: $C^6H^5.CHBr—CHBr—CO.OH$ (Zimmtsäuredibromid), die in farblosen Blättchen krystallisirt.

Oxydirende Agentien, wie Chromsäure, übermangansaures Kalium, heisse verdünnte Salpetersäure, führen die Zimmtsäure zunächst in Benzaldehyd und bei weiterer Einwirkung in Benzoësäure über: .

$$C^6H^5.CH{=}CH—CO.OH + 4O = C^6H^5.COH + 2CO^2 + H^2O.$$

Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) erzeugt Hydrozimmtsäure (s. S. 740). Schmelzendes Kalihydrat spaltet die Zimmtsäure in Benzoësäure und Essigsäure:

$$C^6H^5.CH{=}CH—CO.OH + 2KOH = C^6H^5—CO.OK + CH^3—CO.OK + H^2.$$

Mit überschüssigem Aetzkalk oder mit Wasser auf 200° erhitzt, zerfällt sie in Styrol und Kohlensäureanhydrid:

$$C^6H^5.CH{=}CH—CO.OH = C^6H^5.CH{=}CH^2 + CO^2.$$

Anwendung. Die Zimmtsäure dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung des künstlichen Indigblaues (s. dort).

Die Zimmtsäure ist eine einbasische Säure. Ihre Salze — Cinnamylate — haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denen der Benzoësäure. Die Cinnamylate der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich, die der alkalischen Erdmetalle schwer löslich und die der Schwermetalle schwer oder unlöslich. Die in Wasser löslichen zimmtsauren Salze werden durch Eisenchlorid gelb gefällt.

Die Aether der Zimmtsäure lassen sich ebenso wie die der Benzoësäure und anderer einbasischer Säuren darstellen. Der Zimmtsäure-Aethyläther: $C^9H^7O^2—C^2H^5$, ist ein bei 270° C. siedendes Oel.

Der Zimmtsäure-Benzyläther: $C^9H^7O^2—C^7H^7$ (Cinnameïn), ist im Peru- und Tolubalsam und in kleiner Menge auch im Storax enthalten. Künstlich wird er erhalten durch Erhitzen von zimmtsaurem Natrium mit Benzylchlorid. Er bildet glänzende, aromatisch riechende, bei 39° C. schmelzende Prismen.

Der Zimmtsäure-Zimmtäther: $C^9H^7O^2—C^9H^9$ (Styracin, zimmtsaures Styryl), findet sich im Storax und im Perubalsam. Er wird erhalten durch Digestion von Storax mit verdünnter Natronlauge bei 20 bis 30°, bis das zurückbleibende Styracin farblos geworden ist. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen wird es alsdann aus heissem Alkohol oder aus ätherhaltigem Alkohol umkrystallisirt. Das Styracin krystallisirt in feinen, büschelförmig vereinigten, bei 44° C. schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol sind. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Zimmtsäure und Zimmtalkohol. Mit Chromsäure oder Salpetersäure behandelt liefert es Benzaldehyd und Benzoësäure.

Isomer mit der Zimmtsäure sind die Atropasäuren und die Isoatropasäuren.

Atropasäure: $C^9H^8O^2$ oder $C^6H^5.C\begin{cases}CH^2\\CO.OH\end{cases}$, entsteht bei längerem Erhitzen der Tropasäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 755), des Atropins oder des Hyoscyamins mit Barythydratlösung. Sie bildet tafelförmige, in kaltem Wasser schwer lösliche (1 : 700 bis 800), bei 106,5° C. schmelzende Krystalle. Mit Chromsäure oxydirt liefert sie Benzoësäure; mit Kalihydrat geschmolzen Ameisensäure und Phenylessigsäure (s. S. 740); mit nascirendem Wasserstoff behandelt Hydroatropasäure (s. S. 740). Wird die Atropasäure für sich oder mit wenig Wasser erhitzt, so geht sie in ein Gemisch der mit ihr isomeren α-**Isoatropasäure** (Schmelzpunkt 237 bis 237,5° C.) und β-Isoatropasäure (Schmelzpunkt 206° C.) über. Die Isoatropasäure wird neben geringen Mengen von Atropasäure auch gebildet beim Kochen von Tropasäure oder von Atropin mit starker Salzsäure.

Als **Oxyzimmtsäuren**: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH{=}CH{-}CO.OH\end{cases}$, sind aufzufassen die **Cumarsäure** und die **Paracumarsäure**.

Cumarsäure: $C^9H^8O^3$ (Ortho-Oxyzimmtsäure), findet sich neben Melilotsäure im Steinklee (*Melilotus officinalis*) und in den Fahamblättern (*Angraecum fragrans*)., Sie entsteht beim Kochen ihres Anhydrids, des Cumarins, mit starker Kalilauge, sowie bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylsäurealdehyd und Natriumacetat. Sie bildet farblose, bitterschmeckende, bei 207° C. schmelzende Nadeln, welche in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Salicylsäure und Essigsäure. Die wässerige Lösung ihrer Alkalisalze zeigt schöne Fluorescenz.

Cumarin: $C^9H^6O^2$ oder $C^6H^4\begin{cases}O{-\!-}CO\\ \quad\;\; |\\CH{=}CH\end{cases}$.

(Cumarsäureanhydrid, Tonkabohnencampher.)

Das Cumarin findet sich in den Tonkabohnen (1,5 Proc.), im Waldmeister, in *Anthoxanthum odoratum*, in *Melilotus officinalis*, in *Orchis fusca*, in *Liastris odoratissima*, im Weichselholze (*Prunus mahaleb*) etc. Künstlich wird es erhalten durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit der Natriumverbindung des Salicylsäurealdehyds:

$$C^6H^4\begin{cases}ONa\\COH\end{cases} + \begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\Big\}O = C^6H^4\begin{cases}O{-\!-}CO\\ \quad\;\; |\\CH{=}CH\end{cases} + H^2O + C^2H^3NaO^2.$$

Zur Darstellung kocht man zerkleinerte Tonkabohnen mit 80-procentigem Alkohol aus, destillirt von dem Filtrate einen Theil des Alkohols ab, versetzt den Rückstand mit dem vierfachen Volum kochenden Wassers, filtrirt abermals und lässt zur Krystallisation erkalten.

Das Cumarin bildet farblose, glänzende, bei 67° C. schmelzende Prismen von angenehmem Geruche. Es siedet unzersetzt bei 291° C. In kaltem Wasser löst es sich nur wenig, mehr dagegen in heissem. In Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. In wässeriger Lösung erzeugt Natriumamalgam Cumarsäure und Melilotsäure, in alkoholischer Lösung dagegen die zweibasische **Hydrocumarinsäure**: $C^{18}H^{18}O^6$.

Paracumarsäure: $C^9H^8O^3$ (Para-Oxyzimmtsäure), wird erhalten durch Kochen von Aloë mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln der klaren

Lösung mit Aether, sowie beim Erhitzen von Paraoxybenzaldehyd, Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat. Sie bildet farblose, bei 180° C. schmelzende Nadeln, welche sich wenig in kaltem Wasser lösen.

Als Dioxyzimmtsäuren: $C^6H^3\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\ CH{=}CH{-}CO.OH\end{matrix}\right.$, sind aufzufassen die Kaffeesäure und die Umbellsäure.

Kaffeesäure: $C^9H^8O^4$, entsteht beim Kochen von Kaffeegerbsäure oder von alkoholischem Kaffeeextract mit Kalilauge. Aus der so erzielten alkalischen Lösung wird sie durch Mineralsäuren gefällt. Künstlich wird sie erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Protocatechusäurealdehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, und Zerlegen der zunächst entstehenden Acetylverbindung durch Kochen mit Kalilauge. Sie bildet gelbliche, in kaltem Wasser wenig lösliche Blättchen. Eisenchlorid färbt ihre wässerige Lösung grün; nach Zusatz von Soda dunkelroth. Natriumamalgam erzeugt die in Wasser leicht lösliche Hydrokaffeesäure: $C^9H^{10}O^4$.

Ferulasäure: $C^9H^7(CH^3)O^4$ (Methylkaffeesäure), ist in der *Asa foetida* enthalten. Sie wird dargestellt durch Fällen der alkoholischen Harzlösung durch Bleizucker, Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol und Zersetzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure. Sie krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 168,5° C. schmelzenden Nadeln, die in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind.

Umbellsäure: $C^9H^8O^4$, entsteht aus ihrem Anhydrid, dem Umbelliferon, durch Erwärmen mit Kalilauge auf 60 bis 70° C. und Versetzen der alkalischen Flüssigkeit mit einer Säure.

Umbelliferon: $C^9H^6O^3$ (Oxycumarin), wird gebildet bei der trocknen Destillation vieler Umbelliferenharze, namentlich des Galbanums. Zur Darstellung desselben unterwirft man alkoholisches Galbanumextract der trocknen Destillation und reinigt das erstarrte Destillat durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser. Es bildet farblose, bei 223 bis 224° C. schmelzende rhombische Prismen, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Es sublimirt ohne Zersetzung. Seine wässerige Lösung zeigt schön blaue Fluorescenz. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert es Resorcin; mit nascirendem Wasserstoff behandelt die in farblosen, bei 125° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Hydroumbellsäure: $C^9H^{10}O^4$. Das Umbelliferon steht zu der Umbellsäure in derselben Beziehung, wie das Cumarin zur Cumarsäure.

o. Verbindungen der Indigogruppe.

Als Verbindungen der Indigogruppe fasst man eine beträchtliche Zahl aromatischer Verbindungen zusammen, welche als Abkömmlinge des Indigotins oder Indigblaus: $C^{16}H^{10}N^2O^2$, des wesentlichen Bestandtheils des käuflichen Indigos, aufzufassen sind.

Indigo.

Indicum.

Geschichtliches. Der Indigo war bereits im Alterthume bekannt, wurde jedoch von den Griechen und Römern weniger zum Färben, als

in der Malerei und zu arzneilichen Zwecken verwendet. Als Farbstoff findet der Indigo in Europa seit dem Anfange des 16. Jahrhunderts Verwendung. Durch die Einführung desselben aus Ostindien wurde der Gebrauch des Waids (*Isatis tinctoria*) in der Färberei verdrängt.

Der im Handel vorkommende blaue Farbstoff Indigo wird aus dem Safte verschiedener, fast ausschliesslich in subtropischen und tropischen Gegenden heimischen Pflanzen gewonnen (Ost- und Westindien, Süd- und Mittelamerika, Aegypten etc.). Die wichtigsten derselben gehören zu der Familie der Papilionaceen, wie z. B. *Indigofera tinctoria*, *I. anil*, *I. argentea*, *I. disperma* und andere; jedoch liefern auch einige Pflanzen anderer Familien Indigo, wie z. B. *Nerium tinctorium*, *Polygonum tinctorium*, *Isatis tinctoria* etc. Der Indigofarbstoff findet sich im Safte jener Pflanzen nicht fertig gebildet vor, sondern bildet sich erst durch Zersetzung des in denselben enthaltenen Glycosides Indican. Letztere Verbindung, welche jenen Pflanzen durch kalten Alkohol entzogen werden kann und einen braunen, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen, bitter schmeckenden Syrup bildet, wird durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten in Zucker (Indigglucin) und Indigblau gespalten:

$$\underset{\text{Indican}}{C^{52}H^{62}N^{2}O^{34}} + 4\,H^{2}O = \underset{\text{Indigblau}}{C^{16}H^{10}N^{2}O^{2}} + \underset{\text{Indigglucin}}{6\,C^{6}H^{10}O^{6}}$$

Darstellung. Zur Gewinnung des käuflichen Indigos übergiesst man die zur Blüthezeit gesammelten Indigopflanzen in gemauerten Cisternen mit Wasser und überlässt dieselben der Gährung, die bei 30° C. sich unter lebhafter Kohlensäureentwickelung innerhalb von 12 bis 15 Stunden vollzieht. Nach beendeter Gährung lässt man die klare, grünlich-gelbe Flüssigkeit in eine zweite Cisterne fliessen und bringt sie durch Schlagen und Rühren mit hölzernen Schaufeln möglichst mit Luft in Berührung. Hierdurch scheidet sich der Indigo alsbald in blauen Flocken ab, welche nach dem Absetzen gesammelt, abgepresst und dann getrocknet werden.

Eigenschaften. Der gute käufliche Indigo bildet dichte, zerreibliche, tief blaue Massen, welche auf der Bruchfläche ein rein blaues, mattes, feinerdiges Aussehen zeigen. Beim Reiben mit einem glatten Gegenstande oder mit dem Fingernagel nimmt er einen metallähnlichen, gold- bis kupferartigen Glanz an. Guter Indigo ist specifisch leichter als Wasser, schwimmt daher auf demselben. Beim raschen Erhitzen in einem Reagirglase entwickelt er einen purpurfarbenen Dampf. Beim Einäschern liefert er eine lockere, röthlich-weisse Asche.

Ausser dem Indigblau, dem färbenden Bestandtheile (20 bis 90 Proc.), enthält der käufliche Indigo noch wechselnde Mengen anderer, von der Darstellung herstammender, bisweilen auch absichtlich zugesetzter, anorganischer und organischer Bestandtheile. Ausser hygroskopischem Wasser (3 bis 6 Proc.) und anorganischen Salzen (5 bis 10 Proc.) enthält der normale Indigo noch mehrere braune und rothe Substanzen unbekannter Zusammensetzung, welche ihm durch Behandeln mit verschiede-

nen Lösungsmitteln entzogen werden können. Hierzu gehört der durch verdünnte Säuren extrahirbare Indigleim, das in Alkalien lösliche Indigbraun und das in Alkohol lösliche Indigroth (Indirubin).

Ueber die Eigenschaften des Indigblaus, bezüglich des Indigos, und sein Verhalten gegen Agentien s. Indigblau.

Um den Indigo zum Färben zu benutzen, ist es erforderlich, denselben in einen gelösten Zustand überzuführen. Dies geschieht entweder durch Ueberführung des in dem Indigo enthaltenen Indigblaus durch Reduction in Indigweiss, welches in alkalischer Lösung von der Faser aufgenommen wird und sich bei der Berührung mit der Luft auf derselben als unlösliches Indigblau wieder niederschlägt — Indigküpe —, oder durch Ueberführung des Indigos mittelst rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren, welche in Wasser löslich sind, und als solche direct von der Faser fixirt werden — Sächsischblaufärberei —.

Je nach der Art des Reductionsmittels, welches das Indigblau durch Zufuhr von Wasserstoff in Indigweiss verwandelt:

$$\underset{\text{Indigblau}}{C^{16}H^{10}N^2O^2} + H^2 = \underset{\text{Indigweiss}}{C^{16}H^{12}N^2O^2}$$

unterscheidet man verschiedene Arten von Indigküpen, wie z. B. die Vitriolküpe, die Arsenküpe, die Waidküpe etc.

Bei der Vitriolküpe, die in der Baumwollen- und Leinenfärberei, sowie im Zeugdruck besonders Verwendung findet, bringt man 1 Thl. gemahlenen Indigo mit dem Hydrat von 3 Thln. Aetzkalk, 2 Thln. Eisenvitriol und 400 bis 500 Thln. Wasser zusammen:

$$C^{16}H^{10}N^2O^2 + 2\,FeSO^4 + 2\,Ca(OH)^2 + 2\,H^2O$$
$$= C^{16}H^{12}N^2O^2 + 2\,CaSO^4 + Fe^2(OH)^6$$

Ist die Flüssigkeit entfärbt, so lässt man sie absetzen, taucht alsdann die zu färbenden Zeuge direct in die klare, Indigweiss enthaltende Flüssigkeit ein oder mehrere Male ein und setzt hierauf die imprägnirten Stoffe behufs Rückverwandlung des Indigweiss in Indigblau:

$$C^{16}H^{12}N^2O^2 + O = H^2O + C^{16}H^{10}N^2O^2,$$

der Luft aus. An Stelle von Eisenvitriol wird auch fein vertheiltes Eisen oder Zink als Reductionsmittel angewendet.

Bei der sogenannten Arsenküpe und der Zinnküpe benutzt man die reducirende Wirkung einer Lösung von Arsentrisulfid, bezüglich von Zinnoxydulsalz in Kali- oder Natronlauge zur Lösung des Indigos.

Bei der Waidküpe findet die Reduction des Indigblaus durch Gährung (vielleicht Buttersäuregährung) der in dem Waid (*Isatis tinctoria*) enthaltenen Bestandtheile statt. Zu diesem Zwecke erwärmt man den Indigo (1 Thl.) mit der 13-fachen Menge Waid, etwas Krapp, Kleie und Pottasche (je $1/2$ Thl.) und der 500-fachen Menge Wasser 2 Stunden lang auf 80 bis 90°, fügt alsdann etwas Kalkmilch (aus $1/2$ Thl. CaO) zu und überlässt die Masse hierauf so lange der Gährung, bis Entfärbung eingetreten ist.

In der Sächsischblaufärberei findet besonders das Natriumsalz der Indigblauschwefelsäure: $C^{16}H^8N^2O^2(SO^3H)^2$ (s. dort), Verwendung.

Die mit Indigo gefärbten Stoffe kennzeichnen sich durch die Beständigkeit des Indigblaus gegen Kalilauge und gegen Schwefelsäure. Beim Kochen mit mässig concentrirter Kalilauge, sowie beim Befeuchten mit concentrirter

Schwefelsäure verändert sich ihre Farbe nicht. Zeuge, die mit Berlinerblau oder mit Kupfersalzen gefärbt sind, erleiden in beiden Fällen bezüglich der Farbe eine Veränderung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Indigos ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, die Beschaffenheit des Bruches, das Verhalten beim Reiben mit einem harten Gegenstande und das specifische Gewicht (Schwimmen auf Wasser, vergl. oben). Die Menge des hygroskopischen Wassers — zu bestimmen durch Trocknen von 2 bis 3 g einer Durchschnittsprobe bei 100° C. — übersteige 5 bis 6 Proc. nicht. Die Aschenmenge betrage bei guten Indigosorten nicht mehr als 7 bis 9 Proc. Im fein gepulverten Zustande lasse er sich in Wasser vertheilen, ohne dabei einen sandigen oder erdigen Bodensatz zu liefern.

Mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gekocht, liefere er ein Filtrat, welches nach dem Erkalten durch Jodlösung nicht gebläut wird: Stärke —. Beim Erwärmen des hierbei verbliebenen Indigorückstandes mit verdünnter Kalilauge resultire ein Filtrat, welches nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von etwas Eisenchlorid keine Blaufärbung erleidet: Berlinerblau —.

Um einen weiteren Aufschluss über die Qualität des zu prüfenden Indigos zu erhalten, ist es erforderlich, die Menge des darin enthaltenen Indigblaus annähernd zu bestimmen, bezüglich dieselbe mit der in notorisch guten Sorten enthaltenen zu vergleichen. Nachstehende Indigoproben können hierzu Verwendung finden:

1) In einen etwa 250 ccm fassenden, tarirten Kolben bringe man 2 g einer Durchschnittsprobe von dem zu prüfenden, fein zerriebenen Indigo, füge hierzu die aus 20 g Natronhydrat bereitete Lauge, sowie die wässerige Lösung von 6 g krystallisirten Eisenvitriols, fülle dann den Kolben bis nahezu unter den Stopfen mit lauwarmem Wasser und verschliesse ihn luftdicht. Unter häufigem Umschwenken werde der Kolben nebst Inhalt so lange sich selbst überlassen, bis die blaue Farbe des Indigos vollständig verschwunden ist, hierauf der Kolbeninhalt dem Gewichte nach bestimmt und alsdann zur vollständigen Klärung bei Seite gestellt. Von der klaren, gelbbraunen Flüssigkeit giesse man hierauf einen aliquoten Theil (etwa die Hälfte) in ein tarirtes Becherglas, säure nach dem Wägen dieselbe mit Salzsäure an und setze sie unter häufigem Umrühren so lange der Luft aus, bis das Indigweiss sich wieder vollständig in Indigblau verwandelt und sich als solches abgeschieden hat. Letzteres werde sodann auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen und die so ermittelte Menge schliesslich auf das Gesammtquantum der Lösung umgerechnet. Die nach diesem Verfahren ermittelten Werthe fallen jedoch in Folge secundärer Reductionsprocesse stets zu niedrig aus (nach Ullgren constant um circa 13 Proc.). Es ist daher eine entsprechende Correctur der ermittelten Procente Indigblau anzubringen oder unter den gleichen Bedingungen eine Bestimmung mit reinem Indigblau auszuführen.

2) 1 g einer Durchschnittsprobe des fein gepulverten Indigos werde mit der 8- bis 10-fachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure übergossen und bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur so lange digerirt, bis eine vollständige Lösung eingetreten ist. Letztere verdünne man alsdann mit so viel Wasser, dass die Flüssigkeitsmenge 1 Liter beträgt. Nach sorgfältigem Umschütteln messe man von letzterer Lösung 10 ccm ab, verdünne diese in einer Porcellanschale mit 1 Liter Wasser, füge 20 ccm gesättigter Sodalösung und alsdann unter Umrühren aus einer Bürette soviel Ferridcyankaliumlösung (etwa 2,5 bis 3 g auf 1000 ccm) zu, bis die blaue Färbung vollständig ver-

schwunden ist und die Flüssigkeit eine graugelbe Farbe angenommen hat. Um den Wirkungswerth der Ferridcyankaliumlösung zu ermitteln, führe man den gleichen Versuch, unter den gleichen Bedingungen, mit reinem, bei 100° getrocknetem Indigblau aus.

Indigolösung (*Solutio indigo*), wird bereitet durch Digestion (40 bis 50° C.) von 1 Thl. guten, zerriebenen Indigos oder besser noch reinen Indigblaus mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure, Verdünnen der erzielten Lösung mit Wasser auf 100 Thle. und Filtriren der durch Absetzenlassen geklärten Lösung durch Glaswolle oder Asbest. Der wirksame Bestandtheil der Indigolösung ist die Indigblauschwefelsäure: $C^{16}H^{8}N^{2}O^{2}(SO^{3}H)^{2}$ (s. dort). Die Lösung von 1 Thl. Indigo in 4 Thln. rauchender Schwefelsäure führt auch den Namen Indigcomposition.

Indigblau: $C^{16}H^{10}N^{2}O^{2}$.

Indigotin.

Wie bereits S. 770 erörtert, bildet das Indigblau den wesentlichen Bestandtheil des käuflichen Indigos; aus letzterem kann es durch Sublimation oder mittelst der Indigküpe leicht rein erhalten werden.

Das Indigblau wird gebildet bei vorsichtiger Oxydation der Indoxylschwefelsäure (Harnindican, s. dort); bei der Einwirkung von Ozon auf Indol; bei der Reduction von Isatinchlorid (entstehend bei der Einwirkung von PCl^{5} auf Isatin) mittelst Zinkstaub oder Jodwasserstoff, sowie durch geeignete Umwandlung von Orthonitrozimmtsäure (s. unten).

Darstellung. Kleine Mengen von Indigblau können gewonnen werden durch Sublimation von zerriebenem Indigo zwischen zwei, durch eine Scheibe porösen Papieres getrennten Uhrgläsern (im Sandbade). Der grösste Theil des angewendeten Indigos erleidet jedoch hierbei eine Zersetzung. Vollständiger gelingt die Sublimation im luftverdünnten Raume.

Auf nassem Wege erhält man reines Indigblau, indem man 1 Thl. gepulverten Indigos und ebensoviel Traubenzucker in einer 500 Thle. fassenden Flasche mit heissem Alkohol von 75 Proc. übergiesst, dann $1^{1}/_{2}$ Thle. stärkster Natronlauge zufügt und endlich die Flasche mit heissem Weingeist bis zum Rande anfüllt. Unter zeitweiligem Umschwenken werde hierauf die Masse an einem warmen Orte so lange bei Seite gestellt, bis vollständige Entfärbung des Indigos eingetreten ist; alsdann lasse man absetzen, ziehe die klare, rothgelbe Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab und setze sie der Einwirkung der Luft aus. Das Indigblau wird hierbei durch den Traubenzucker zu Indigweiss reducirt, das sich in der alkoholischen Natronlösung auflöst und bei Berührung mit der Luft wieder in Indigblau übergeht. Das in kleinen, glänzenden Nadeln ausgeschiedene Indigblau ist schliesslich zu sammeln, nach einander mit heissem Alkohol, verdünnter Salzsäure und Wasser auszuwaschen und zu trocknen.

Im amorphen Zustande kann reines Indigblau auch leicht mittelst der Vitriolküpe (s. S. 772) gewonnen werden. Auch durch Auflösen von gepulvertem Indigo in siedendem Anilin und langsames Erkaltenlassen der filtrirten Flüssigkeit lässt sich reines Indigblau, und zwar in gut ausgebildeten Krystallen, erhalten.

Um Indigblau synthetisch aus Zimmtsäure: $C^{9}H^{8}O^{2}$, darzustellen, führt man nach A. Baeyer letztere Säure zunächst durch Einwirkung von Salpeter-

säure in ein Gemisch von Ortho- und Paranitrozimmtsäure: $C^9H^7(NO^2)O^2$, über (s. S. 767), trennt dieselben von einander durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Aethyläther in Alkohol, verwandelt dann die Orthonitrozimmtsäure durch Eintragen in flüssiges Brom oder durch Einwirkung von Bromdampf in das in farblosen Nadeln krystallisirende Orthonitrozimmtsäuredibromid, $C^9H^7Br^2(NO^2)O^2$, und stellt hierauf aus letzterem Orthonitrophenylpropiolsäure: $C^9H^5(NO^2)O^2$, dar, indem man das Dibromid in überschüssiger Natronlauge löst, die Lösung einige Zeit stehen lässt und aus dieser dann die Orthonitrophenylpropiolsäure durch Zusatz einer Säure in farblosen Blättchen abscheidet. Um letztere Verbindung in Indigblau zu verwandeln, erwärmt man eine Lösung derselben in verdünnter Natronlauge, Sodalösung oder Barytwasser bis zum Kochen und fügt ein wenig Trauben- oder Milchzucker zu. Es entsteht hierdurch zunächst eine blaue Färbung und alsbald eine reichliche Abscheidung von feinen, blauen, aus Indigblau bestehenden Nadeln (40 Proc. der Propiolsäure):

$$2\,C^9H^5(NO^2)O^2 = C^{16}H^{10}N^2O^2 + 2\,CO^2 + O^2.$$

In einer ähnlichen Weise lässt sich auch das Indigblau direct auf der Faser erzeugen, indem man letztere mit einer Lösung von orthonitrophenylpropiolsaurem Natrium, Soda und Traubenzucker tränkt und nach dem Trocknen dämpft.

Eigenschaften. Das sublimirte Indigblau bildet purpurfarbene, kupferglänzende, stark dichroïtische, rhombische Krystalle; das auf nassem Wege dargestellte ist tief blau gefärbt, mit einem Stich ins Purpurrothe. Durch Drücken oder Reiben nimmt es einen metallisch-kupferrothen Glanz an. Es ist geruch- und geschmacklos, sowie ohne Einwirkung auf Lackmus. In Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Kochender Alkohol löst Spuren davon, ebenso werden geringe Mengen gelöst beim Erhitzen mit Amylalkohol, Aceton, Terpentinöl, Ricinusöl, Wachs, Paraffin, Petroleum. Etwas reichlicher löst es sich in Chloroform, am reichlichsten in siedendem Anilin, Nitrobenzol und Phenol. Bei etwa 300° C. verwandelt sich das Indigblau in purpurrothen Dampf, der sich beim Abkühlen wieder zu kupferfarbenen Blättchen von Indigblau verdichtet. Die Dampfdichte des Indigblaus (gefunden 9,4) entspricht der Formel $C^{16}H^{10}N^2O^2$. Bei der trocknen Destillation resultiren, neben wenig unzersetzt sublimirendem Indigblau, Anilin, brenzliche Oele, Ammoniumcarbonat, Cyanammonium und viel zurückbleibende Kohle.

Concentrirte Schwefelsäure und noch leichter rauchende Schwefelsäure lösen das Indigblau mit blauer Farbe, unter Bildung von Sulfosäuren (s. dort), auf. Verdünnte Salpetersäure führt es in Isatin: $C^8H^5NO^2$, concentrirte Salpetersäure, namentlich bei längerem Kochen, in Nitrosalicylsäure: $C^6H^3(NO^2)OH-CO.OH$ (Anilsäure), und Pikrinsäure: $C^6H^2(NO^2)^3.OH$, über. Oxydationsmittel verwandeln das Indigblau zunächst in Isatin, welches bei weiterer Einwirkung jedoch leicht weitere Zersetzung erleidet.

Trocknes Indigblau wird von Chlor zwischen 0 und 100° nicht angegriffen. Im feuchten Zustande oder in Wasser suspendirt, wird es

rasch zerstört unter Bildung von Chlorisatin, Dichlorisatin, Trichlorphenol, Trichloranilin etc. Brom wirkt in analoger Weise. Bei der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium wird Indigblau ebenfalls rasch zerstört; in geringer Menge wird hierbei Chloranil: $C^6Cl^4O^2$ (Tetrachlorchinon), gebildet.

Durch verdünnte Kalilauge wird Indigblau, selbst bei längerem Kochen, kaum angegriffen; concentrirte Kalilauge von 1,45 specif. Gewichte löst es mit brauner Farbe. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus letzterer Lösung an der Luft wieder Indigblau aus. Beim Kochen mit Kalilauge und Braunstein, sowie beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Orthoamidobenzoësäure: $C^6H^4(NH^2)—CO.OH$ (Anthranilsäure); bei der Destillation mit Kalihydrat wird Anilin: $C^6H^5.NH^2$, gebildet.

Reducirende Agentien führen das Indigblau in Indigweiss über.

Indigsulfosäuren. Bei der Digestion von Indigblau oder von Indigo mit concentrirter oder schwach rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Indigsulfosäuren: die Indigmonosulfosäure oder Phönicinschwefelsäure: $C^{16}H^9N^2O^2.SO^3H$, und die Indigdisulfosäure oder Indigblauschwefelsäure: $C^{16}H^8N^2O^2(SO^3H)^2$.

Indigmonosulfosäure: $C^{16}H^9N^2O^2.SO^3H$ (Phönicin-, Purpurschwefelsäure, Indigpurpur), ist das erste Einwirkungsproduct der Schwefelsäure auf Indigblau. Zu ihrer Darstellung erwärmt man fein vertheilten Indigo oder Indigblau mit der 15- bis 20-fachen Menge reiner Schwefelsäure (1,840 specif. Gewicht) bis auf 40° C. und giesst die Lösung dann sofort in viel Wasser. Die Indigmonosulfosäure scheidet sich hierbei in Flocken aus, welche alsdann zu sammeln, mit salzsäurehaltigem Wasser auszuwaschen und zu trocknen sind. Sie bildet eine blaue Masse, die in Alkohol und reinem Wasser, nicht in verdünnten Mineralsäuren löslich ist.

Indigdisulfosäure: $C^{16}H^8N^2O^2(SO^3H)^2$ (Indigblauschwefelsäure, Coerulinschwefelsäure, Sulfindigsäure, lösliches Indigblau), ist das weitere Einwirkungsproduct der Schwefelsäure auf Indigblau oder auf Indigmonosulfosäure. Zu ihrer Darstellung erwärmt man 1 Thl. Indigo oder Indigblau mit 15 Thln. Schwefelsäure (1,84 specif. Gewicht) 3 Tage lang auf 40 bis 50° C., oder einige Zeit mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 50° C., giesst dann das Reactionsproduct in 50 Thle. Wasser und filtrirt von der ausgeschiedenen Indigmonosulfosäure ab. Um aus dem Filtrate, welches neben Indigdisulfosäure Indigblauunterschwefelsäure (von unbekannter Zusammensetzung) enthält, erstere zu isoliren, digerirt man dasselbe mit gereinigter Wolle, welche beide Säuren aufnimmt, wäscht dieselbe aus und zieht alsdann die tiefblau gefärbte Wolle mit verdünntem Ammoniak aus. Die so erzielte tiefblaue Lösung wird hierauf bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet, der Rückstand zur Entfernung der Indigblauunterschwefelsäure mit Alkohol extrahirt, alsdann wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiacetat gefällt, das Bleisalz nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Es resultirt hierbei zunächst eine fast farblose Lösung von Indigweissdisulfosäure: $C^{16}H^{10}N^2O^2(SO^3H)^2$, die jedoch an der Luft rasch blau wird und bei dem Verdunsten unter 50° C. die Indigdisulfosäure als amorphe, blaue, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche, hygroskopische Masse zurücklässt.

Die Salze der Indigdisulfosäure, welche durch Sättigung mit Basen oder durch doppelte Umsetzung dargestellt werden, bilden amorphe, kupferglänzende, in Wasser meist schwer lösliche Massen.

Die Indigodisulfosäure bildet den wesentlichen Bestandtheil der als Reagens verwendeten *Solutio Indigo*. Sie dient ferner in der Sächsischblaufärberei (s. S. 772) und zur Herstellung des Indigcarmins.

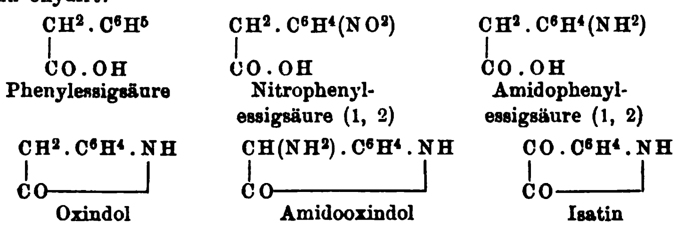
Als **Indigcarmin** (blauer Carmin) findet das Kaliumsalz und besonders das Natriumsalz der Indigdisulfosäure zum Blaufärben Verwendung. Dieselben werden aus der wässerigen Lösung der rohen Indigdisulfosäure (bereitet durch Lösen von 1 Thl. Indigo in 4 Thln. rauchender Schwefelsäure und Verdünnen mit 50 bis 60 Thln. Wasser) durch Ausfällen mit überschüssigem kohlensaurem Kalium, bezüglich mit überschüssiger Soda oder Chlornatrium erhalten. Der hierdurch entstandene tiefblaue Niederschlag wird hierauf gesammelt, mit den zur Fällung benutzten Lösungen ausgewaschen und schliesslich ausgepresst. Der Indigcarmin kommt im Handel entweder als Teig (*en pâte*) vor, oder mit Stärke gemischt und in Täfelchen geformt — **Neublau**, **Waschblau** —.

Indigweiss: $C^{16}H^{12}N^2O^2$ (Indigogen), entsteht als erstes Reductionsproduct des Indigos in alkalischer Lösung; bei weiterer Reduction geht es in andere, nicht näher bekannte Verbindungen über. Aus der Indigküpenflüssigkeit (s. S. 772) lässt es sich bei Luftabschluss durch Salzsäure als weisses, krystallinisches Pulver abscheiden, welches in Alkohol, Aether und Alkalilaugen, Kalk- und Barytwasser mit gelber Farbe löslich ist. An der Luft oxydirt es sich schnell zu Indigblau.

Isatin: $C^8H^5NO^2$, entsteht bei der Oxydation des Indigos mit Salpetersäure oder Chromsäure. Synthetisch wird es erhalten durch Reduction von Nitrophenylglyoxalsäure in alkalischer Lösung und Abscheiden der gebildeten Amidosäure durch Salzsäure, wobei letztere sogleich in Isatin und Wasser zerfällt:

$CO.C^6H^5$	$CO.C^6H^4(NO)^2$	$CO.C^6H^4(NH^2)$	$CO.C^6H^4.NH$
|	|	|	| ——— |
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	CO ——— ┘
Phenylglyoxalsäure	Nitrophenylglyoxalsäure	Amidophenylglyoxalsäure	Isatin

Auch aus dem durch Reduction von Orthonitrophenylessigsäure unter Abspaltung von Wasser entstehenden Oxindol (s. dort) kann Isatin synthetisch erhalten werden, indem man dasselbe in Amidooxindol verwandelt und letzteres alsdann oxydirt:



Zur Darstellung erhitzt man 50 Thle. fein zerriebenen Indigos mit 150 Thln. Wasser in einer geräumigen Schale zum Sieden und versetzt das Gemisch nach der Entfernung vom Feuer in kurzen Zwischenräumen mit soviel Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht (35 Thln.), bis die blaue Farbe verschwunden ist. Die rothbraune Masse wird hierauf mit Wasser wiederholt ausgekocht und das nach dem Erkalten der Filtrate allmälig abgeschiedene Isatin durch Auflösen in Kalilauge, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Isatin krystallisirt in gelbrothen, glänzenden Prismen, die sich in heissem Wasser und in Alkohol mit rothbrauner, in Aetzalkalien mit violetter Farbe lösen. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt zum Theil ohne Zersetzung. Kocht man die violette Isatinkaliumlösung, so färbt sie sich gelb; sie enthält alsdann das Kaliumsalz der Isatinsäure: $C^8H^7NO^3$ (Trioxindol, Amidophenylglyoxalsäure). Die Isatinsäure ist sehr wenig beständig; bei der Abscheidung aus ihren Salzen zerfällt sie in ihr Anhydrid, das Isatin, und Wasser. Durch Reductionsmittel wird das Isatin, je nach den obwaltenden Bedingungen, in Isatid: $C^{16}H^{12}N^2O^4$, Dioxindol: $C^8H^7NO^2$, Oxindol: C^8H^7NO, und Indol: C^8H^7N, verwandelt.

Das Isatid: $C^{16}H^{12}N^2O^4$, welches zum Isatin in ähnlicher Beziehung steht wie das Indigweiss zum Indigblau, entsteht als ein weisses, krystallinisches Pulver bei der Behandlung von Isatin mit Schwefelammoniumlösung oder mit Zink und Salzsäure.

Dioxindol: $C^8H^7NO^2$ (Hydrindinsäure), entsteht durch Reduction von Isatin mittelst Natriumamalgam und Zerlegen des zunächst entstehenden Dioxindolnatriums: $C^8H^6NaNO^2$, mit Salzsäure. Es bildet gelbliche, durchsichtige, bei 180° C. schmelzende Krystalle, die sich ziemlich leicht in Wasser und in Alkohol lösen. Die wässerige Lösung oxydirt sich an der Luft unter Rothfärbung zu Isatin.

Oxindol: C^8H^7NO, ist das Anhydrid der Amidophenylessigsäure (1, 2), aus der es durch freiwillige Wasserabspaltung leicht gebildet wird (s. oben). Es bildet sich bei der Reduction des Dioxindols mittelst Zinn und Salzsäure oder mittelst Natriumamalgam in saurer Lösung. Es krystallisirt in langen, farblosen, bei 120° C. schmelzenden, unzersetzt sublimirbaren Nadeln, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Salpetrige Säure führt es in Nitrosooxindol: $C^8H^6(NO)NO$, über, welches durch Reduction sich in Amidooxindol: $C^8H^6(NH^2)NO$, verwandelt.

Isomer mit dem Oxindol ist das Indoxyl: $C^8H^6N.OH$. Es findet sich als Schwefelsäureverbindung: $C^8H^6N.OSO^3H$, in Form eines Kaliumsalzes, als constanter Bestandtheil des Harns der Pflanzenfresser und in sehr geringer Menge auch im normalen menschlichen Harne. Diese Verbindung wurde früher für identisch gehalten mit dem Pflanzenindican und daher als Harnindican bezeichnet. Sie ist die Ursache der bei der Gährung des Harns zuweilen eintretenden Abscheidung von Indigblau. Das indoxylschwefelsaure Kalium bildet weisse, tafelförmige Krystalle, aus denen das Indoxyl durch Salzsäure als ein leicht zersetzbares Oel abgeschieden wird.

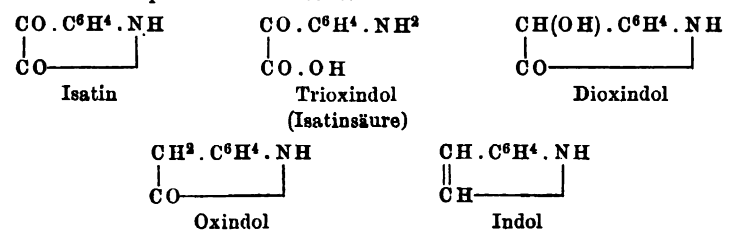
Nachweis des Harnindicans (indoxylschwefelsauren Kaliums) im Harn. Zu 15 ccm des ursprünglichen oder auf ein kleines Volum eingedampften Harns füge man in einem Reagensglase 5 ccm Chloroform und eine dem Harnvolum gleiche Menge rauchender Salzsäure. Unmittelbar darauf setze man einen Tropfen concentrirter, frisch bereiteter Chlorkalklösung zu und mische unter sanftem Umschwenken, indem man das Reagensglas nach dem Verschliessen mit dem Daumen auf und nieder wendet. Enthält der Harn nicht zu minimale Mengen von Harnindican, so färbt sich das Chloroform schon nach dem Verbrauche des ersten Tropfens Chlorkalklösung blau. Die Blaufärbung nimmt meist nach Zusatz einiger weiterer Tropfen Chlorkalklösung noch an Intensität zu, jedoch ist ein Ueberschuss davon sorgfältig zu vermeiden. In letzterem Falle nimmt die Chloroformlösung einen Stich ins Grüne an.

Findet sich Jod im Harne, so färbt sich das Chloroform roth, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jod und Indican violett.

An Stelle der frisch bereiteten Chlorkalklösung kann auch eine $^1/_2$ procentige Lösung von übermangansaurem Kalium oder auch Eisenchloridlösung Verwendung finden.

Indol: C^8H^7N, findet sich in geringer Menge, neben Skatol: C^9H^9N, einer dem Indol sehr ähnlichen Substanz, in den menschlichen Fäces. Es wird gebildet beim Leiten der Dämpfe des Oxindols über erhitzten Zinkstaub; beim Erhitzen des gelben, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Indigblau entstehenden Productes, sowie von fast allen Indigoderivaten mit Zinkstaub (neben Skatol); beim Schmelzen von Orthonitrozimmtsäure mit Kalihydrat und Eisenpulver; bei der Digestion von Eiweiss mit Pankreasferment, sowie neben Skatol beim Schmelzen von Eiweiss mit Kalihydrat. Es bildet farblose, etwas fäcalartig riechende, bei 52° C. schmelzende Blättchen, welche in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Seine wässerige Lösung und sein Dampf färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschroth. Rauchende Salpetersäure ruft in wässeriger Indollösung einen rothen Niederschlag hervor.

Nachstehende Formeln mögen die Beziehungen zwischen dem Isatin und seinen Reductionsproducten erläutern:



---

2. Benzolderivate mit zwei oder mehreren Benzolkernen.

a. Verbindungen der Diphenylgruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe enthalten zwei oder mehrere Benzolkerne, welche entweder direct oder durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome mit einander in Verbindung stehen, z. B.:

C^6H^5 | C^6H^5	C^6H^5 / CH^2 \ C^6H^5	C^6H^5 / $CH—CH^3$ \ C^6H^5	$CH^2.C^6H^5$ | $CH^2.C^6H^5$
Diphenyl	Diphenylmethan	Diphenyläthan	Dibenzyl

Diphenyl: $C^6H^5.C^6H^5$ (Phenylbenzol), findet sich in den zwischen 240 und 260° C. siedenden Antheilen des Steinkohlentheers. Es entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Monobrombenzol in Benzol; beim Leiten von Benzol durch glühende Röhren etc. Es bildet grosse, farblose, angenehm riechende, bei 70,5° C. schmelzende Krystallblätter, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether sind. Es siedet bei 254° C. Oxydirt, liefert es Benzoësäure.

Von dem Diphenyl leiten sich, ähnlich wie von dem Benzol, zahlreiche Verbindungen, wie Halogensubstitutionsproducte, Nitro-, Amido-, Azo-, Diazoverbindungen, Sulfosäuren, Phenole, Säuren etc. ab, deren Darstellung und Eigenschaften im Allgemeinen denen der Benzolderivate gleichen.

Diamidodiphenyl: $C^{12}H^{8}(NH^{2})^{2}$ (Benzidin), entsteht durch Reduction von Dinitrodiphenyl und durch Umlagerung des isomeren Hydrazobenzols (s. S. 691). Es ist eine zweisäurige Base.

Imidodiphenyl: $C^{12}H^{8}:NH$ (Carbazol), findet sich in den zwischen 320 und 360° C. siedenden Antheilen des Steinkohlentheers. Als Nebenproduct tritt es bei der Anilinfabrikation auf, sowie beim Leiten von Anilin oder Diphenylamin durch glühende Röhren. Es bildet farblose, leicht sublimirbare, bei 238° C. schmelzende Blätter. Isomer mit dem Carbazol ist das Acridin, welches sich ebenfalls im Steinkohlentheer findet. Dasselbe bildet farblose, rhombische, bei 107° C. schmelzende Krystalle mit basischen Eigenschaften.

Diphenylbenzol: $C^{6}H^{4}\begin{cases}C^{6}H^{5}\\C^{6}H^{5}\end{cases}$, entsteht neben Diphenyl beim Leiten von Benzol durch glühende Röhren. Es bildet farblose, bei 205° C. schmelzende Blättchen. Das damit isomere, gleichzeitig gebildete Isodiphenylbenzol schmilzt bei 85° C.

Triphenylbenzol: $C^{6}H^{3}(C^{6}H^{5})^{3}$, entsteht beim Erhitzen von Acetophenon: $C^{6}H^{5}—CO—CH^{3}$, mit Phosphorsäureanhydrid oder bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf dieses Keton. Es krystallisirt in grossen rhombischen, bei 169° C. schmelzenden Tafeln.

Diphenylmethan: $C^{6}H^{5}—CH^{2}—C^{6}H^{5}$ (Benzylbenzol), durch Erhitzen von Benzylchlorid, Benzol und Zinkstaub gebildet, krystallisirt in farblosen, orangeähnlich riechenden, bei 26,5° C. schmelzenden Nadeln.

Triphenylmethan: $CH(C^{6}H^{5})^{3}$, entsteht (neben Diphenylmethan) durch Einwirkung von Chloroform auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Es bildet glänzende, farblose, bei 92° C. schmelzende Blättchen.

Ditolyl: $CH^{3}.C^{6}H^{4}—C^{6}H^{4}.CH^{3}$ (aus Parabromtoluol und Natrium), schmilzt bei 121° C.; Dibenzyl: $C^{6}H^{4}.CH^{2}—CH^{2}.C^{6}H^{4}$ (aus Benzylchlorid und Natrium), schmilzt bei 52° C.; Diphenyläthan: $CH^{3}—CH(C^{6}H^{5})^{2}$ (aus Benzol, Paraacetaldehyd und Schwefelsäure), ist eine bei 268 bis 271° C. siedende Flüssigkeit; Benzyltoluol: $C^{6}H^{5}.CH^{2}—C^{6}H^{4}.CH^{3}$ (aus Benzylchlorid, Toluol und Zinkstaub), ist eine bei 285° C. siedende Flüssigkeit.

Diphenylenmethan: $C^{13}H^{10}$ oder $CH^{2}\left\langle\begin{matrix}C^{6}H^{4}\\|\\C^{6}H^{4}\end{matrix}\right.$ (Fluoren), findet sich im Steinkohlentheer (zwischen 300 und 305° C.). Es entsteht beim Leiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren. Es bildet farblose, violett fluorescirende, bei 113° C. schmelzende Blättchen.

Diphenyläthylen: $C^{6}H^{5}.CH=CH.C^{6}H^{5}$ (Stilben, Toluylen), entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd oder auf Benzalchlorid; beim Leiten von Toluol über erhitztes Bleioxyd; bei der Destillation von Benzylsulfid: $(C^{6}H^{5}.CH^{2})^{2}S$, etc. Es krystallisirt in monoklinen, bei 120° C. schmelzenden Blättern.

Tetraphenyläthylen: $(C^{6}H^{5})^{2}C=C(C^{6}H^{5})^{2}$, entsteht neben Tetraphenyläthan: $(C^{6}H^{5})^{2}CH—CH(C^{6}H^{5})^{2}$, beim Erhitzen von Benzalphenon mit Zinkstaub. Ersteres schmilzt bei 221° C., letzteres bei 209° C.

b. Verbindungen der Naphtalingruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe leiten sich von dem Naphtalin: $C^{10}H^{8}$, ab, einem Kohlenwasserstoffe, welcher dem Benzol in seinem Verhalten sehr ähnlich ist.

Naphtalin: $C^{10}H^{8}$.

Das Naphtalin entsteht bei der trocknen Destillation vieler organischer Stoffe, namentlich wenn die Destillationsproducte in Dampfform durch glühende Röhren geleitet werden. Es ist daher im Braunkohlen-, Steinkohlen- und Holztheer enthalten. Synthetisch wird es erhalten beim Leiten der Dämpfe von Phenylbutylen: $C^{6}H^{5}.C^{4}H^{7}$, oder von Phenylbutylenbromid: $C^{6}H^{5}.C^{4}H^{7}Br^{2}$, durch eine mit Aetzkalk gefüllte, schwach rothglühende Röhre.

Zur Darstellung des Naphtalins kühlt man die zwischen 180 und 220° C. siedenden Antheile des Steinkohlentheers stark ab und presst das ausgeschiedene Rohnaphtalin aus. Zur weiteren Reinigung schmilzt man das Rohnaphtalin, fügt 5 bis 10 Proc. concentrirte Schwefelsäure und 5 Proc. Braunstein zu, und erhitzt auf dem Wasserbade bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Der nach dem Erkalten resultirende Naphtalinkuchen wird hierauf wiederholt mit Wasser umgeschmolzen und schliesslich der Destillation unterworfen, wobei die zwischen 217 bis 219° C. übergehenden Antheile zu sondern sind.

Im Kleinen kann die Reinigung des Rohnaphtalins auch durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol oder durch Sublimation bewirkt werden.

Das Naphtalin bildet grosse, glänzende, farblose, bei 79,2° C. schmelzende Blätter von eigenartigem Geruche und brennendem Geschmacke. Es siedet bei 218° C. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether. Es sublimirt schon bei niedriger Temperatur und destillirt leicht mit den Wasserdämpfen über. Entzündet, verbrennt es mit leuchtender, russender Flamme. Mit Pikrinsäure vereinigt es sich zu einer in gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung: $[C^{10}H^{8} + C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}.OH]$.

Aus dem Verhalten des Naphtalins gegen gewisse Agentien geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass es nach der Formel

```
      HC  CH
    HC//\ /\\CH
    |    C    |
    |    ||   |
    |    C    |
    HC\\/ \//CH
      CH  CH
```

constituirt ist, d. h., dass es zwei Benzolkerne enthält, die zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben.

Dass das Naphtalin mindestens **einen** Benzolkern erhält, geht aus der Synthese desselben aus dem Phenylbutylen hervor, ferner auch aus der Oxydation des Naphtalins zu Phtalsäure. Dass die übrigen vier Atome Kohlenstoff, welche mit jenem einen Benzolkerne verbunden sind, ihrerseits mit zwei Atomen Kohlenstoff des letzteren einen zweiten Benzolkern, entsprechend obiger Formel, bilden, ist auf folgende Weise bewiesen worden: Oxydirt man **Dichlornaphtochinon**: $C^{10}H^4Cl^2(O^2)''$, so entsteht Phtalsäure, es müssen somit die beiden Chloratome und Sauerstoffatome mit den vier Kohlenstoffatomen des Naphtalins in Verbindung stehen, welche oxydirt werden. Dem Dichlornaphtochinon kommt daher die Formel $C^4H^4 . C^2 . C^4Cl^2(O^2)''$ zu. Lässt man auf letztere Verbindung Phosphorpentachlorid einwirken, so wird die Gruppe $(O^2)''$ durch zwei Atome Chlor und zugleich noch ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt; es wird daher **Pentachlornaphtalin**: $C^4H^3Cl . C^2 . C^4Cl^4$, gebildet. Oxydirt man letztere Verbindung, so muss entweder **Monochlorphtalsäure**: $C^4H^3Cl . C^2 . (CO . OH)^2$, entstehen, wenn dieselben vier Kohlenstoffatome oxydirt werden wie im Dichlornaphtochinon, oder es muss **Tetrachlorphtalsäure**: $(CO . OH)^2 . C^2 . CCl^4$, gebildet werden, wenn hierbei vier Kohlenstoffatome des anderen Benzolkerns oxydirt werden und die übrigen sechs Kohlenstoffatome ebenfalls zu einem Benzolkern vereinigt sind. Letzteres ist in der That der Fall; bei der Oxydation des Pentachlornaphtalins wird nicht Monochlorphtalsäure, sondern Tetrachlorphtalsäure gebildet. Es müssen somit in dem Naphtalin zwei Benzolkerne enthalten sein, welche zwei Atome Kohlenstoff gemeinsam haben:

```
       CH                          CH
  HC//   \C                   HC//   \C—CO.OH
   |      ||\                   |      ||
   |      ||  >C4Cl2(O2)"       |      ||
   |      ||/                   |      ||
  HC\\   /C                   HC\\   /C—CO.OH
       CH                          CH
  Dichlornaphtochinon      :    Phtalsäure

          CCl                          CCl
        C//   \\CCl       HO.OC—C//   \\CCl
       /|       |                 |       |
ClH3C4< |       |                 |       |
       \|       |                 |       |
        C\\   //CCl       HO.OC—C\\   //CCl
          CCl                          CCl
   Pentachlornaphtalin     :   Tetrachlorphtalsäure
```

Auch in dem Naphtalin können, ähnlich wie in dem Benzol, leicht ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt werden. Die Methoden, welche hierbei zur Anwendung gelangen, sind die gleichen wie zur Darstellung der verschiedenen Benzolderivate. Auch die Eigenschaften der Naphtalinabkömmlinge zeigen eine grosse Aehnlichkeit mit denen des Benzols. Die Zahl der theoretisch möglichen Isomeren ist jedoch bei den Naphtalinabkömmlingen eine noch bei weitem grössere, als dies bei den Benzolderivaten der Fall ist. Da das Naphtalin selbst als ein zweifach substituirtes Benzol aufgefasst werden kann, so wird die Isomerie nicht allein bedingt durch die verschiedene relative Stellung der eingeführten Atome oder Atomgruppen zu einander, sondern auch noch durch die relative Stellung derselben zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne. Bezeichnet man die Wasserstoffatome am Naphtalinkerne mit den Zahlen 1 bis 8:

(8) C C (1)
(7) C C C (2)
(6) C C C (3)
C (5) C (4)

so stehen je vier derselben gleichartig zu der Verbindungsstelle, nämlich 1, 4, 5 und 8, sowie 2, 3, 6 und 7. Wird daher eines der vier ersten Wasserstoffatome durch ein anderes Element oder eine Atomgruppe ersetzt, so muss eine andere Verbindung entstehen, als wenn eines der vier anderen Wasserstoffatome durch das gleiche Element oder durch die gleiche Atomgruppe substituirt wird. In der That kennt man von vielen Monosubstitutionsproducten des Naphtalins zwei Isomere, welche man als α- und β-Derivate unterscheidet. Findet ein Ersatz eines der Wasserstoffatome 1, 4, 5, 8 statt, also benachbart der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne, so bezeichnet man die betreffende Verbindung als α-Derivat (α-Stellung), während die von der Verbindungsstelle weiter entfernten Wasserstoffatome 2, 3, 6, 7 β-Derivate (β-Stellung) liefern. Während beim Benzol von jedem Monosubstitutionsproducte nur je eine Modification, von jedem Disubstitutionsproducte aber drei Isomere existiren, sind bei Naphtalin von jedem Monosubstitutionsproducte zwei und von den Disubstitutionsproducten sogar 10 Isomere möglich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Naphtalin bei gelindem Erwärmen auf unter Bildung von α- und β-Naphtalinmonosulfosäure: $C^{10}H^{7}.SO^{3}H$, welche mittelst ihrer Baryum- oder Bleisalze getrennt werden können — die Salze der α-Säure sind in Wasser leichter löslich als die der β-Säure —. Bei längerem Erhitzen von Naphtalin und Schwefelsäure werden Naphtalindisulfosäuren: $C^{10}H^{6}(SO^{3}H)^{2}$, gebildet. Starke Salpetersäure bildet in der Kälte α-Nitronaphtalin: $C^{10}H^{7}(NO^{2})$; in der Wärme entstehen Dinitronaphtaline: $C^{10}H^{6}(NO^{2})^{2}$, und bei anhaltendem Kochen resultirt Phtalsäure. Chlor und Brom führen das Naphtalin in Chlor- und Bromsubstitutionsproducte über. Durch Chromsäure wird das Naphtalin (in Eisessiglösung) zu Naphtochinon: $C^{10}H^{6}O^{2}$, oxydirt; letzteres krystallisirt in gelben, bei 125° C. schmelzenden, mit Wasserdämpfen flüchtigen, rhombischen Tafeln. Braunstein und Schwefelsäure oxydiren das Naphtalin zu Dinaphtyl: $C^{10}H^{7}.C^{10}H^{7}$, welches in glänzenden, bei 154° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Das Naphtalin findet Verwendung zu Beleuchtungszwecken (Albocarbon, zum Carburiren von Leuchtgas), zur Darstellung von Phtalsäure, von Naphtalinverbindungen, von Naphtalinfarbstoffen (Magdalaroth, Martiusgelb) etc.

α-Nitronaphtalin: $C^{10}H^{7}.NO^{2}$, wird erhalten durch Anrühren von 1 Thl. gepulverten Naphtalins mit 5 Thln. kalter roher Salpetersäure (1,325 specif. Gewicht), die zuvor mit 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure gemischt ist. Nachdem die wiederholt durch Zerreiben zerkleinerte Masse einige Tage mit der Säure in Berührung geblieben, wird das gebildete Nitronaphtalin mit Wasser gewaschen und schliesslich aus heissem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Es bildet gelbe, bei 56,4° C. schmelzende Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

α-Amidonaphtalin: $C^{10}H^7.NH^2$ (Naphtylamin), wird dargestellt entsprechend dem Anilin, s. S. 683, durch Reduction des α-Nitronaphtalins mittelst Eisenpulver und Salzsäure. Nach vollendeter Umwandlung wird das gebildete Naphtylamin nach Zusatz von Aetzkalk durch directe Destillation abgeschieden. Dasselbe wird ferner gebildet bei der Einwirkung von Ammoniak auf α-Naphtol bei hoher Temperatur. Es krystallisirt in farblosen, unangenehm riechenden, bei 50° C. schmelzenden Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Es siedet über 300° C., sublimirt jedoch schon weit unterhalb dieser Temperatur. An der Luft färbt es sich braunroth. Mit Säuren vereinigt es sich zu leicht löslichen, krystallisirbaren Salzen. Oxydirende Agentien, wie Eisenchlorid und Chromsäure, erzeugen in den Lösungen der Naphtylaminsalze einen blauen Niederschlag, der sich bald in ein purpurrothes Pulver von Oxynaphtylamin: $C^{10}H^7O.NH^2$, verwandelt.

Das Naphtylamin dient zur Herstellung von Magdalaroth, Martiusgelb und von anderen Naphtalinfarbstoffen.

Von der Naphtalinmonosulfosäure: $C^{10}H^7.SO^3H$, existiren, wie bereits S. 783 erwähnt, zwei Isomere, eine α- und eine β-Verbindung. Die α-Säure wird hauptsächlich gebildet, wenn man 5 Thle. Naphtalin mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; die β-Säure dagegen, wenn man gleiche Theile Naphtalin und concentrirte Schwefelsäure unter Umrühren mehrere Stunden lang auf 200° C. erhitzt. In letzterem Falle geht die anfangs gebildete α-Säure grösstentheils in β-Säure über. Zur Trennung von α- und β-Säure verdünnt man das Reactionsproduct mit Wasser, filtrirt von unverändertem Naphtalin ab, neutralisirt in der Wärme mit Kreide, filtrirt abermals und verdampft zur Krystallisation. Hierbei scheidet sich zunächst das schwerer lösliche Calciumsalz der β-Säure aus, während das Salz der α-Säure in der Mutterlauge verbleibt und erst bei weiterem Eindampfen auskrystallisirt. Auch mittelst der Baryum- oder auch der Bleisalze kann die Trennung beider Säuren bewirkt werden:

α-$(C^{10}H^7.SO^3)^2Ca$ + $2H^2O$	erfordert	16,5	Thle.	Wasser	und	19,5	Thle. Alkohol
α-$(C^{10}H^7.SO^3)^2Ba$ + H^2O	„	87,0	„	„	„	350	„ „
α-$(C^{10}H^7.SO^3)^2Pb$ + $3H^2O$	„	27,0	„	„	„	71	„ „
β-$(C^{10}H^7.SO^3)^2Ca$	„	76	„	„	„	437	„ „
β-$(C^{10}H^7.SO^3)^2Ba$ + H^2O	„	290	„	„	„	1950	„ „
β-$(C^{10}H^7.SO^3)^2Pb$ + H^2O	„	115	„	„	„	305	„ „

zur Lösung.

Die freie α-Säure ist eine zerfliessliche Masse, die freie β-Säure eine blättrig-krystallinische, sich wie Talk anfühlende, nicht zerfliessliche Masse.

Auch von den Hydroxylderivaten des Naphtalins: $C^{10}H^7.OH$, den Naphtolen, ist eine α- und eine β-Modification bekannt. Dieselben werden gebildet beim Schmelzen der Natriumsalze der entsprechenden Monosulfosäure (durch Umsetzung der Calciumsalze durch Natriumcarbonat darzustellen) mit der doppelten Menge Aetznatron, dem eine zur Lösung eben genügende Menge Wasser zugesetzt ist. Die so erhaltene Schmelze wird alsdann in Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, die ausgeschiedenen Naphtole gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die weitere Reinigung kann durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser oder durch Destillation oder durch Sublimation bewirkt werden.

Das α-Naphtol: $C^{10}H^7.OH$, krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden, bei 94° C. schmelzenden, phenolartig riechenden Nadeln. Es siedet gegen

280° C., sublimirt aber schon bei gelindem Erwärmen und ist auch mit den Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Aether. Chlorkalk- und Eisenchloridlösung färben seine wässerige Auflösung violett.

Das Nitro-α-Naphtol: $C^{10}H^6(NO^2).OH$, erhalten durch Kochen von Nitronaphtylamin mit alkoholischer Kalilauge oder durch Einwirkung von Luft auf ein Gemisch von Nitronaphtalin, Kalilauge und Aetzkalk, krystallisirt in gelben, bei 164° C. schmelzenden Nadeln. Sein Natriumsalz dient als gelber Farbstoff — Campobellogelb —.

Dinitro-α-Naphtol: $C^{10}H^5(NO^2)^2.OH$, kann ebenso wenig wie das Mononitro-α-Naphtol durch directe Nitrirung von α-Naphtol erhalten werden. Es entsteht beim Erwärmen von Naphtylamin, Naphtolsulfosäure und von salzsaurem Diazonaphtalin (aus salzsaurem Naphtylamin und salpetriger Säure darstellbar) mit Salpetersäure. Es krystallisirt in gelben, bei 138° C. schmelzenden Nadeln. Sein Natrium- und Calciumsalz dient als gelber Farbstoff — Martiusgelb, Manchestergelb, Naphtalingelb —.

Rauchende Salpetersäure führt das Dinitronaphtol in Trinitronaphtol: $C^{10}H^4(NO^2)^3.OH$ (Naphtalinpikrinsäure), über (Schmelzpunkt 176° C.), dessen Salze noch schöner gelb färben als die des Dinitronaphtols.

β-Naphtol: $C^{10}H^7.OH$ (Isonaphtol), krystallisirt in kleinen rhombischen, fast geruchlosen, bei 122° C. schmelzenden Blättchen. Es siedet gegen 290° C. und lässt sich leicht sublimiren. In heissem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Aether. Chlorkalk- und Eisenchloridlösungen rufen keine Färbung hervor.

Arzneilich finden die Naphtole ihrer phenolartigen Eigenschaften wegen nur eine sehr beschränkte Anwendung, dagegen dienen sie im ausgedehnten Maasse zur Herstellung zahlreicher Farbstoffe (s. Theerfarben).

Das Dioxynaphtalin: $C^{10}H^6(OH)^2$, ist in zwei isomeren Modificationen, das Trioxynaphtalin: $C^{10}H^5(OH)^3$, nur in einer Modification bekannt. Dieselben zeigen ein ähnliches Verhalten wie die entsprechenden Benzolderivate.

Ueber Naphtochinon: $C^{10}H^6\{O^2$, s. S. 783. Oxynaphtochinon: $C^{10}H^5(OH)\{O^2$ (Naphtalinsäure), entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Diimidonaphtol: $C^{10}H^5(NH)^2.OH$ (durch Einwirkung von Luft oder Eisenchlorid auf Diamido-α-naphtol: $C^{10}H^5(NH^2)^2.OH$, darstellbar), mit verdünnter Salzsäure auf 120° C. Es bildet gelbe Nadeln. Dioxynaphtochinon: $C^{10}H^4(OH)^2\{O^2$ (Naphtalizarin), zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Alizarin aus Anthracen. Es entsteht durch Eintragen von α-Dinitronaphtalin: $C^{10}H^6(NO^2)^2$, und granulirtem Zink in ein auf 200° C. erhitztes Gemisch von concentrirter und rauchender Schwefelsäure. Es sublimirt in rothen Nadeln mit grünem Metallglanze. In Alkohol löst es sich mit rother, in Ammoniak mit blauer Farbe. In seinen Lösungen erzeugen Kalk- und Barytwasser violettblaue, Bleiessig blaue, Eisensalze schwarze, Alaun carmoisinrothe Fällungen.

Von den Naphtalinmonocarbonsäuren: $C^{10}H^7—CO.OH$, sind zwei isomere Modificationen, die α- und β-Naphtoësäure, bekannt. Dieselben werden dargestellt durch Kochen von α-, bezüglich β-Cyannaphtalin: $C^{10}H^7.CN$ (Naphtonitril), mit alkoholischer Kalilauge:

$$C^{10}H^7.CN + KOH + H^2O = C^{10}H^7—CO.OK + NH^3$$

Nach beendeter Umsetzung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Salzsäure versetzt. Die aus-

geschiedene Naphtoësäure ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen und aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren. Die zur Naphtoësäuredarstellung erforderlichen Cyannaphtaline werden gewonnen durch trockne Destillation eines innigen Gemenges von 2 Thln. naphtalinsulfosaurem Natrium und 1 Thl. Cyankalium.

Die α-Naphtoësäure: $C^{10}H^7—CO.OH$, krystallisirt in farblosen, bei 160° C. schmelzenden, sublimirbaren Nadeln, die in kochendem Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich sind.

Die β-Naphtoësäure: $C^{10}H^7—CO.OH$ (Isonaphtoësäure), krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, sublimirbaren, bei 182° C. schmelzenden Nadeln, welche schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt zerfallen beide Naphtoësäuren in Naphtalin und Kohlensäure.

Die beiden Naphtoësäuren finden an Stelle von Benzoësäure in der Anilinfarbenfabrikation Verwendung.

Oxynaphtoësäuren: $C^{10}H^6(OH)—CO.OH$, werden aus α- und β-Naphtol durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäureanhydrid erhalten. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid blau-violett gefärbt.

Aethylennaphtalin: $C^{10}H^6:C^2H^4$ (Acenaphten), ist in den bei 260 bis 280° C. siedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten. Es bildet sich beim Leiten von Aethylnaphtalin: $C^{10}H^7.C^2H^5$, oder von einem Gemenge aus Benzol- und Aethylendampf durch glühende Röhren. Es krystallisirt in farblosen, bei 95° C. schmelzenden Nadeln. Bei der Oxydation liefert es Naphtalsäure: $C^{10}H^6(CO.OH)^2$. Ueber schwach glühendes Bleioxyd geleitet, geht das Acenaphten in Acenaphtylen: $C^{10}H^6:C^2H^2$, über, welches in gelblichweissen, bei 92 bis 93° C. schmelzenden, schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirenden Tafeln krystallisirt.

c. Verbindungen der Anthracen- und Phenanthrengruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe leiten sich von den beiden isomeren, im Steinkohlentheer enthaltenen Kohlenwasserstoffen $C^{14}H^{10}$, dem Anthracen und dem Phenanthren, ab. Aus ihrem Verhalten und ihren Bildungsweisen geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass auch sie, ähnlich wie das Naphtalin, in naher Beziehung zum Benzol stehen und ihre Constitution durch nachstehende Formeln auszudrücken ist:

```
                              CH    CH    CH
                          HC//  \\C/ | \C//  \\CH
          CH                 |    |  |  |    |
 C6H4 <   |   > C6H4  oder   |    |  |  |    |
          CH              HC\\  //C\ | /C\\  //CH
                              CH    CH    CH
                               Anthracen
```

```
                          HC    CH   HC    CH
 C6H4—CH               HC<        >C—C<        >CH
 |    ||      oder        HC    C\   /C    CH
 C6H4—CH                        HC==CH
                               Phenanthren
```

Beide Kohlenwasserstoffe enthalten somit je zwei Benzolkerne, die je durch die Gruppe C^2H^2 zusammengehalten werden. Während jedoch im Anthracen die Verbindung der beiden Benzolreste C^6H^4 nur durch $>CH-CH<$ geschieht, sind dieselben im Phenanthren mit einer Affinitätseinheit direct mit einander verbunden und ferner durch $-CH=CH-$ noch zusammengehalten.

Anthracen: $C^{14}H^{10}$.

Das Anthracen findet sich in den von 310 bis 360° C. übergehenden Antheilen des Steinkohlentheers. Künstlich wird es erhalten durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 190° C. (neben Dibenzyl); beim Leiten von Benzyltoluol durch ein glühendes Rohr oder über erhitztes Bleioxyd; beim Erhitzen von Phenyltolylketon: $C^6H^5-CO-C^7H^7$, mit Zinkstaub, etc.

Zur Gewinnung des Anthracens wird der zwischen 310 und 360° übergehende Antheil des Steinkohlentheers abgekühlt, die ausgeschiedene feste Masse durch starkes Auspressen von anhaftendem Oele befreit und die zerkleinerten Pressrückstände wiederholt bei gelinder Wärme mit Petroleumbenzin (zur Entfernung von Phenanthren, Acenaphten etc.) digerirt. Zur weiteren Reinigung unterwirft man das Anthracen der Sublimation, indem man durch die geschmolzene Masse einen schwachen Dampfstrahl treibt und die Anthracendämpfe in Kammern als feine weisse Blättchen verdichtet. Um letzteres Product in vollständig reinen Zustand zu verwandeln, bedarf es noch einer wiederholten Umkrystallisation aus Benzol oder aus kochendem Alkohol.

Das Anthracen bildet farblose, blau fluorescirende, bei 213° C. schmelzende monokline Tafeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Benzol sind. Es siedet gegen 360° C., sublimirt jedoch schon bei niedrigerer Temperatur. Mit Pikrinsäure verbindet es sich zu der in rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung $[C^{14}H^{10} + 2\,C^6H^2(NO^2)^3.OH]$. Beim Stehen einer kalt gesättigten Lösung des Anthracens in Benzol im Sonnenlichte scheidet sich Paraanthracen: $(C^{14}H^{10})^n$, in farblosen, bei 244° C. schmelzenden Tafeln aus. Beim Schmelzen geht letzteres wieder in gewöhnliches Anthracen über.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Anthracen bei 100° C. unter Bildung zweier isomeren Monosulfosäuren: $C^{14}H^9.SO^3H$, bei höherer Temperatur unter Bildung von Disulfosäuren: $C^{14}H^8(SO^3H)^2$. Salpetersäure erzeugt kein Nitroanthracen, sondern nur Anthrachinon: $C^{14}H^8\{O^2$, und Dinitroanthrachinon: $C^{14}H^6(NO^2)^2\{O^2$. Chlor und Brom führen das Anthracen, je nach der Art der Einwirkung, in Additions- und in Substitutionsproducte über. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird es in Anthracendihydrür: $C^{14}H^{12}$, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 220° C. in Anthracenhexahydrür: $C^{14}H^{16}$, verwandelt. Oxydirende Agentien führen das Anthracen in Anthrachinon: $C^{14}H^8\{O^2$, über.

Von den zahlreichen Abkömmlingen des Anthracens sind besonders das Anthrachinon und seine Derivate von Interesse.

Anthrachinon: $C^{14}H^8\{O^2$, bildet sich beim Erwärmen von Anthracen, Anthracenhydrür, Dichlor- und Dibromanthracen mit Salpetersäure oder Chromsäure. Synthetisch wird es erzeugt durch Oxydation von flüssigem Phenyltolylketon: $C^6H^5-CO-C^7H^7$, mit Chromsäure oder beim Leiten desselben über erhitztes Bleioxyd; beim Erhitzen von Phtalsäurechlorid: $C^6H^4(COCl)^2$,

mit Benzol und Zinkstaub auf 220° C.; beim Erhitzen von Ortho-Benzoylbenzoësäure: $(C^6H^5.CO).C^6H^4—CO.OH$, mit P^2O^5 auf 200° C., sowie in kleiner Menge bei der Darstellung des Benzophenons aus benzoësaurem Calcium.

Zur Darstellung löst man 1 Thl. reinen Anthracens in 10 Thln. Eisessig, erwärmt die Lösung und fügt ihr allmälig 2 Thle. gepulverten dichromsauren Kaliums oder 1,4 Thle. Chromsäureanhydrid, welches zuvor in etwas Eisessig gelöst ist, zu. Lässt die Reaction nach, so ist sie durch Erwärmung auf dem Wasserbade zu unterstützen. Ist die Oxydation beendet, so verdünnt man die tief grün gefärbte Flüssigkeit mit Wasser, wäscht das ausgeschiedene Anthrachinon aus, trocknet es und reinigt es durch Sublimation oder durch Umkrystallisation aus Benzol. Zur technischen Darstellung des als Ausgangsmaterial für die Alizarinfabrikation dienenden Anthrachinons wendet man Anthracen von 60 bis 85 Proc. $C^{14}H^{10}$ an und bewirkt die Oxydation der fein gemahlenen, mit Wasser angerührten Masse durch eine berechnete Menge Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Die Reinigung des Rohanthrachinons geschieht meist durch Erhitzen desselben mit der 2- bis 3fachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 100 bis 110° C., bis eine vollständige Lösung erzielt ist. Nach dem Erkalten krystallisirt das Anthrachinon unverändert aus, während die Beimengungen als Sulfosäuren in Lösung bleiben.

Das Anthrachinon bildet, durch Sublimation gereinigt, glänzende, gelbe, bei 276° C. schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in siedendem Benzol sind. Es ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Schweflige Säure reducirt es nicht; beim Erhitzen mit Jodwasserstoff oder mit Zinkstaub geht es in Anthracen über. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert es Benzoësäure.

Oxyanthrachinone: $C^{14}H^7(OH)\{O^2$, sind in zwei Isomeren bekannt: α-Oxyanthrachinon und Erythrooxyanthrachinon.

α-Oxyanthrachinon: $C^{14}H^7(OH)\{O^2$, entsteht beim vorsichtigen Schmelzen von Bromanthrachinon: $C^{14}H^7Br\{O^2$, oder von Anthrachinonmonosulfosäure: $C^{14}H^7(SO^3H)\{O^2$, mit Kalihydrat, sowie beim Erhitzen von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit concentrirter Schwefelsäure (neben Erythrooxyanthrachinon). Es bildet sublimirbare gelbe Nadeln oder Blättchen, welche sich in Aetzalkalien, sowie in Kalk- und Barytwasser mit rothbrauner Farbe lösen.

Das Erythrooxyanthrachinon: $C^{14}H^7(OH)\{O^2$, krystallisirt in gelbrothen, sublimirbaren, bei 173 bis 180° C. schmelzenden Nadeln, welche in verdünntem Ammoniak unlöslich sind. Mit Kalk- und Barytwasser liefert es eine dunkelrothe, unlösliche Verbindung.

Bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat gehen beide Oxyanthrachinone unter Entwickelung von Wasserstoff in Alizarin über.

Dioxyanthrachinone: $C^{14}H^6(OH)^2\{O^2$, existiren der Theorie nach als 10 Isomere. Von diesen sind bekannt:

1. Alizarin: $C^{14}H^6(OH)^2\{O^2$.

(Ortho-Dioxyanthrachinon, Krapproth.)

Das Alizarin ist als solches in alter Krappwurzel enthalten. Die frische Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) enthält kein fertig gebildetes Alizarin, sondern nur ein Glycosid, die Rubierythrinsäure: $C^{26}H^{28}O^{14}$, welches

erst bei der Behandlung mit verdünnten Säuren oder Alkalien, sowie durch Einwirkung von Fermenten in Alizarin und Traubenzucker gespalten wird:

$$C^{26}H^{28}O^{14} + 2H^2O = C^{14}H^8O^4 + 2C^6H^{12}O^6$$

Die gleiche Zersetzung findet auch schon in der Krappwurzel statt, wenn dieselbe längere Zeit an der Luft liegt. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Schmelzen von Mono- und Dibromanthrachinon, von Anthrachinonmono- und -disulfosäure, sowie von Oxyanthrachinon mit Kalihydrat. Auch die obigen Monosubstitutionsproducte des Anthrachinons liefern bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat Alizarin, da hierbei ein Wasserstoffatom des Anthrachinons unter Entwickelung von Wasserstoff direct gegen OH ausgetauscht wird. Alizarin wird ferner gebildet beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Brenzcatechin und concentrirter Schwefelsäure.

Zur Darstellung des Alizarins aus Krapp benutzt man am geeignetsten alte gemahlene Krappwurzel oder besser noch die Krappblumen (durch Maceriren von gemahlener Krappwurzel mit verdünnter Schwefelsäure und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser darstellbar) oder das Garancin, ein Krapppräparat, welches die färbenden Bestandtheile der Krappwurzel in concentrirterer oder leichter ausziehbarer Gestalt enthält. Um das Garancin darzustellen, übergiesst man fein gemahlenen, mit Wasser befeuchteten Krapp mit ½ Thl. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser, erhitzt das Gemisch etwa eine Stunde lang auf 100°, befreit hierauf die Masse durch Auswaschen mit Wasser von aller Säure, presst sie alsdann aus und trocknet sie. Aus den Krappblumen oder dem Garancin extrahirt man das Alizarin durch heissen Alkohol oder durch Aether, befreit die filtrirten Auszüge durch Destillation vollständig von den Lösungsmitteln, löst den Rückstand in verdünnter Kali- oder Natronlauge und scheidet das Alizarin aus letzterer Lösung, nach dem Filtriren, durch Salzsäure ab. Der gelbe, flockige Niederschlag ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen, zu trocknen und durch Sublimation zu reinigen. Zu letzterem Zwecke bringt man eine geringe Menge des trocknen Alizarins in einen etwa 50 g fassenden Tiegel, bedeckt diesen mit einer Scheibe Filtrirpapier und dann mit dem dazu gehörigen Deckel, und erhitzt hierauf den Boden desselben auf dem Sandbade auf etwa 280° C.

Die technische Darstellung des künstlichen Alizarins geschieht in folgender Weise: Zur Ueberführung des Anthrachinons (s. oben) in Sulfosäure erhitzt man dasselbe in einem emaillirten, gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel mit der gleichen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von 45 Proc. Anhydridgehalt eine Stunde lang, unter allmäliger Erhöhung der Temperatur bis auf 160° C. Hierauf wird das Reactionsproduct in kochendes Wasser eingetragen, das unveränderte Anthrachinon abfiltrirt, die Lösung mit Natronlauge neutralisirt und alsdann das sich sofort ausscheidende anthrachinonmonosulfosaure Natrium von dem in Lösung bleibenden disulfosauren Natrium durch Filtration getrennt. Nach Abscheidung des gebildeten Natriumsulfats dampft man letztere Lösung bis zur Abscheidung des darin enthaltenen disulfosauren Salzes ein.

Das anthrachinonmonosulfosaure Natrium dient zur Darstellung von reinem Alizarin — Alizarin mit Blaustich —, das disulfosaure Salz zur Gewinnung von Alizarin mit Gelbstich, einem Gemenge von Alizarin, Purpurin, Isopurpurin und Flavopurpurin. Die Umsetzung dieser Salze geschieht durch Erhitzen mit Natronhydrat. Zu diesem Zwecke bringt man dieselben in dampfdicht geschlossenen, mit Rührwerk versehenen, schmiedeeisernen Cylindern mit der 3 fachen Menge Aetznatron und einer zur Verflüssigung

nöthigen Wassermenge, unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat (um die reducirende Wirkung des freiwerdenden Wasserstoffs zu beseitigen), zusammen und erhitzt 2- bis 3 mal 24 Stunden lang auf 165 bis 170° C. Aus dem anthrachinonmonosulfosauren Natrium entsteht hierbei zunächst Oxyanthrachinon, welches erst bei längerer Einwirkung von überschüssigem Natronhydrat unter Wasserstoffentwickelung in Dioxyanthrachinon, bezüglich in die Natriumverbindung desselben übergeht:

$$C^{14}H^{7}(SO^{3}Na)\{O^{2} + 2\,NaOH = C^{14}H^{7}(ONa)\{O^{2} + Na^{2}SO^{3} + H^{2}O$$
$$C^{14}H^{7}(ONa)\{O^{2} + NaOH = C^{14}H^{6}(ONa)^{2}\{O^{2} + H^{2}$$

Zur Abscheidung des Alizarins aus dem zunächst gebildeten Alizarinnatrium bringt man die Schmelze in heisse verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, trennt alsdann das in gelben Flocken ausgeschiedene Alizarin durch Filterpressen von der Salzlauge, wäscht es aus und bringt es als 10- bis 20procentige Paste in den Handel.

Zur Trennung des Alizarins von beigemengtem Purpurin kocht man dasselbe mit Alaunlösung aus. Letztere löst das Purpurin, nicht dagegen das Alizarin.

Das Alizarin krystallisirt aus Alkohol oder Aether in rothgelben Nadeln, die bei 100° C. 3 Mol. Wasser verlieren und sich dabei rein roth färben. Es schmilzt bei 276° C. und sublimirt bei etwas höherer Temperatur in orangerothen Nadeln. In Wasser ist es kaum löslich, leichter löst es sich in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme. In seiner Eigenschaft als Diphenol verhält sich das Alizarin den Basen gegenüber wie eine schwache Säure. In Kali- und Natronlauge, sowie in Ammoniak löst es sich mit schön purpurvioletter Farbe. Calcium- und Baryumsalze verursachen in letzteren Lösungen blaue Fällungen, dasselbe geschieht durch Kalk- und Barytwasser in alkoholischer Alizarinlösung. Alaun- und Zinnsalzlösung rufen in der alkalischen Lösung des Alizarins schön rothe, Eisenoxydsalze violettschwarze Fällungen hervor.

Auf der Eigenschaft des Alizarins mit Metalloxyden unlösliche, schön gefärbte Verbindungen einzugehen, beruht die Anwendung desselben in der Färberei und Kattundruckerei. Mit Aluminium- oder Zinnsalzen gebeizte Zeuge werden daher durch Alizarinlösung tief roth, mit Eisenoxydsalzen gebeizte dagegen violett-schwarz gefärbt. Um Türkischroth, welches sich von dem nur durch Aluminiumsalzbeize erzeugten sogenannten Ordinärroth durch feurigere Nüance und durch grössere Widerstandsfähigkeit unterscheidet, auf der Faser zu erzeugen, wird dieselbe zunächst mit Oelsäure oder mit ranzigem Oele, alsdann mit Gerbsäure und Aluminiumsalz gebeizt und hierauf erst das eigentliche Färben mit Alizarin vorgenommen. Durch Kochen mit Seifenlösung und Erwärmen mit Zinnsalzlösung gewinnt das Türkischroth noch an Lebhaftigkeit und Beständigkeit.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Alizarin Anthracen, bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alizarin, welches in Eisessig gelöst ist, entsteht Nitroalizarin: $C^{14}H^{5}(NO^{2})(OH)^{2}\{O^{2}$. Letztere Verbindung dient zeitweilig als Alizarinorange zum Färben von Seide. Durch Erhitzen mit Glycerin und concentrirter Schwefelsäure geht das Alizarin in Alizarinblau: $C^{17}H^{9}NO^{4}$, über, welches aus Benzol in metallglänzenden, violetten Nadeln krystallisirt.

2. Chinizarin: $C^{14}H^{6}(OH)^{2}\{O^{2}$, entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Hydrochinon und concentrirter Schwefelsäure. Es bildet gelbrothe, nur theilweise unzersetzt sublimirbare, bei 195° C. schmelzende Nadeln, welche in ihrem Verhalten dem Alizarin sehr ähnlich sind.

3. Purpuroxanthin: $C^{14}H^{6}(OH)^{2}\{O^{2}$ (Xanthopurpurin), bildet sich neben Alizarin bei der Spaltung der Krappglycoside, sowie durch Reduction von Purpurin mittelst Zinnchlorür. Gelbrothe, bei 263° C. schmelzende Nadeln, die sich in Barytwasser mit gelber, in Aetzalkalien mit rother Farbe lösen. Das in der Krappwurzel vorkommende Munjistin ist als Purpuroxanthincarbonsäure: $C^{14}H^{5}(OH)^{2}\begin{cases}O^{2}\\ CO.OH\end{cases}$, aufzufassen.

4. Frangulinsäure: $C^{14}H^{6}(OH)^{2}\{O^{2} + 1\frac{1}{2}H^{2}O$, tritt als Spaltungsproduct des in der Faulbaumrinde enthaltenen Frangulins: $C^{20}H^{20}O^{10}$ (s. dort), auf, und zwar beim Kochen desselben mit verdünnten Säuren. Orangegelbe Nadeln oder Tafeln, die bei 253° C. schmelzen.

5. Chrysazin: $C^{14}H^{6}(OH)^{2}\{O^{2}$, wird aus seiner Nitroverbindung, dem Tetranitrochrysazin oder der Chrysamminsäure: $C^{14}H^{2}(NO^{2})^{4}(OH)^{2}\{O^{2}$, dargestellt, indem man dieselbe durch Reduction zunächst in das in indigblauen Nadeln krystallisirende Hydrochrysammid: $C^{14}H^{2}(NH^{2})^{4}(OH)^{2}\{O^{2}$, überführt und letzteres dann durch Einwirkung von salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol in Chrysazin verwandelt. Es krystallisirt in braunrothen, bei 191 bis 192° C. schmelzenden Nadeln.

Die Chrysamminsäure: $C^{14}H^{2}(NO^{2})^{4}(OH)^{2}\{O^{2}$, entsteht bei längerem Erwärmen von Aloë mit starker Salpetersäure (neben Aloëtinsäure: $C^{14}H^{4}(NO^{2})^{4}\{O^{2}$, und Pikrinsäure). Zu ihrer Abscheidung neutralisirt man die eingeengte Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat und zerlegt das sich ausscheidende Kaliumsalz nach dem Auswaschen durch Salpetersäure. Sie krystallisirt in goldgelben, in Wasser wenig löslichen Blättchen. Sie verhält sich wie eine starke zweibasische Säure. Ihre Salze sind grün oder carminroth gefärbt und zeigen metallischen Reflex.

Als weitere Isomere des Alizarins sind zu betrachten die Anthraflavinsäure und die Isoanthraflavinsäure, welche sich in kleiner Menge im künstlichen Rohalizarin finden, sowie das Anthrarufin und das Metabenzbioxyanthrachinon, die beim Erhitzen von Metaoxybenzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 160 bis 200° gebildet werden.

Trioxyanthrachinone: $C^{14}H^{5}(OH)^{3}\{O^{2}$, werden aus den Dioxyanthrachinonen durch Oxydation, sowie durch längeres Schmelzen mit Kalihydrat gebildet. Sie entstehen ferner bei längerem Schmelzen der Anthrachinondisulfosäuren mit Kalihydrat.

Purpurin: $C^{14}H^{5}(OH)^{3}\{O^{2} + H^{2}O$, findet sich neben Alizarin in alter Krappwurzel. Es bildet sich als Nebenproduct bei der künstlichen Darstellung von Alizarin (s. oben), sowie bei der Oxydation von Alizarin mittelst Braunstein und Schwefelsäure. Das Purpurin krystallisirt in rothgelben, sublimirbaren Nadeln, die sich in heissem Wasser, Alaunlösung (Unterschied von Alizarin), Alkohol, Aether und Aetzalkalien mit rother Farbe lösen. Kalk- und Barytwasser geben in diesen Lösungen purpurrothe Niederschläge. Gebeizte Zeuge werden durch Purpurin ähnlich gefärbt wie durch Alizarin.

Mit dem Purpurin isomer sind das Flavopurpurin und das Isopurpurin (Anthrapurpurin), welche in dem Alizarin mit Gelbstich (s. S. 789) enthalten sind.

Tetraoxyanthrachinon: $C^{14}H^{4}(OH)^{4}\{O^{2}$ (Anthrachryson), entsteht durch trockne Destillation von Dioxybenzoësäure oder durch Erhitzen derselben mit concentrirter Schwefelsäure auf 140° C. Rothgelbe, bei 320° C. schmelzende Nadeln.

Als Hexaanthrachinon: $C^{14}H^{2}(OH)^{6}\{O^{2} + 2H^{2}O$, ist die Rufigallussäure (s. S. 758) aufzufassen. Sie bildet braunrothe, sublimirbare Krystalle, die sich beim Uebergiessen mit Barytwasser indigblau färben.

Methylanthracen: $C^{14}H^{9}.CH^{3}$, findet sich im Rohanthracen. Es wird gebildet beim Erhitzen von Aloïn, Emodin und Chrysophansäure mit Zinkstaub, sowie bei der Zersetzung des Terpentinöls durch starke Hitze. Es krystallisirt in farblosen, blaufluorescirenden, bei 198 bis 201° C. schmelzenden Blättchen. Mit Chromsäure oxydirt, liefert es Anthracencarbonsäure: $C^{14}H^{9}.CO.OH$, die in gelblichen, bei 206° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Chrysophansäure: $C^{14}H^{5}(CH^{3}).(OH)^{2}\{O^{2}$.

Syn.: *Acidum chrysophanicum*, Rheïn, Rhabarbergelb, Rheïnsäure, Parietinsäure, Rumicin, Dioxymethylanthrachinon.

Die Chrysophansäure findet sich in der gelben Wandflechte (*Parmelia parietina*), im ächten Rhabarber, im Rumex obtusifolius und in anderen Rheum- und Rumexarten, sowie auch in den Sennesblättern.

Zur Darstellung der Chrysophansäure extrahirt man zerkleinerte, durch Ausziehen mit Wasser von Extractivstoffen befreite Rhabarberwurzel (Rückstände vom *Extract. Rhei*) mit verdünnter Kalilauge, säuert die klare alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure an, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und krystallisirt ihn nach dem Trocknen aus heissem Ligroin um.

In reichlicherer Menge als aus Rhabarber wird die Chrysophansäure aus Chrysarobin, dem wirksamen Bestandtheile des Goapulvers (s. unten) erhalten. Zu diesem Zwecke übergiesst man das Chrysarobin in einem weiten Kolben mit ziemlich viel verdünnter Kalilauge und schüttelt unter Einleiten eines Luftstromes die Flüssigkeit so lange, bis alles Chrysarobin gelöst ist und die Lösung einen gleichmässigen rothen Farbenton angenommen hat. Hierauf wird die alkalische Lösung durch eine Säure gefällt und der Niederschlag, wie oben erörtert, gereinigt:

$$\underset{\text{Chrysarobin}}{C^{30}H^{26}O^{7}} + 4O = \underset{\text{Chrysophansäure}}{2C^{15}H^{10}O^{4}} + 3H^{2}O$$

Die Chrysophansäure bildet goldgelbe, nadelförmige, bei 162° C. schmelzende Krystalle, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Chloroform und Benzol sind. In ätzenden Alkalien löst sie sich mit tiefrother Farbe auf. Sie besitzt nur schwach saure Eigenschaften und löst sich daher in der Kälte nicht, wenig beim Kochen in den Lösungen der kohlensauren Alkalien.

Die Chrysophansäure findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Chrysarobin: $C^{30}H^{26}O^{7}$, ist der wirksame Bestandtheil einer unter dem Namen Goa- oder Arrarobapulver, auch *Poh di Bahia*, aus Indien in den Handel kommenden, pulverförmigen Drogue. Zur Gewinnung des Chrysarobins kocht man das Goapulver mit Benzol aus und lässt die heiss filtrirte Lösung erkalten, wobei der grösste Theil der Verbindung sich als ein gelbes, krystallinisches Pulver abscheidet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet das Chrysarobin kleine, gelbe Blättchen, die sich nicht in Wasser und in Ammoniak lösen. Aetzende Alkalien lösen dasselbe mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Schüttelt man diese alkalische Lösung mit Luft, so wird sie roth und enthält alsdann Chrysophansäure (s. oben).

Das Goapulver und das Chrysarobin finden gegen Hautkrankheiten arzneiliche Anwendung.

Das Emodin: $C^{15}H^{10}O^{5}$, welches sich neben Chrysophansäure in dem Rhabarber und in der Faulbaumrinde findet, ist als ein Trioxychinon des Methylanthracens: $C^{14}H^{4}(CH^{3})(OH)^{3}\{O^{2}$, aufzufassen. Es bildet rothgelbe, bei 250° C. schmelzende Krystalle, welche sich sehr ähnlich wie die Chrysophansäure verhalten.

Phenanthren: $C^{14}H^{10}$, findet sich in den bei 310 bis 350° C. übergehenden Antheilen des Steinkohlentheers. Die hieraus abgeschiedenen krystallinischen Massen werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Phenanthren bildet farblose, glänzende, blaufluorescirende, bei 100° C. schmelzende Blättchen, welche leicht löslich sind in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Es siedet bei 340° C. Bei der Oxydation liefert es zunächst Phenanthrenchinon: $C^{14}H^{8}\{O^{2}$ (orangegelbe, bei 198° C. schmelzende Nadeln), und bei weiterer Oxydation Diphensäure: $\begin{matrix} C^{6}H^{4}—CO.OH \\ | \\ C^{6}H^{4}—CO.OH \end{matrix}$ (glänzende, bei 226° C. schmelzende Nadeln).

d. Fluoranthen, Pyren, Chrysen etc.

Im Anschluss an das Anthracen und Phenanthren sollen im Nachstehenden noch einige Kohlenwasserstoffe Erwähnung finden, welche in den höchstsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten sind.

Fluoranthen: $C^{15}H^{10}$ (Idryl), findet sich in den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers, sowie in den als Stupp bezeichneten, bei der Destillation von Quecksilbererzen entstehenden weichen, schwarzen Massen. Es bildet farblose, glänzende, bei 109° C. schmelzende Blätter, die sich leicht in siedendem Alkohol lösen.

Pyren: $C^{16}H^{10}$, wird aus den über 360° C. siedenden Antheilen des Steinkohlentheers durch Schwefelkohlenstoff extrahirt; Pyren und Fluoranthen gehen hierbei in Lösung, während Chrysen ungelöst bleibt. Es krystallisirt in farblosen, bei 149° C. schmelzenden Tafeln, welche in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind.

Chrysen: $C^{18}H^{12}$, kommt in den höchstsiedenden Producten der trocknen Destillation zahlreicher organischer Körper vor. Vom Pyren kann es leicht in Folge seiner Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff getrennt werden. Es krystallisirt in glänzenden, blaufluorescirenden, bei 245° C. schmelzenden Blättchen. In Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist es sehr schwer löslich, leichter löst es sich in Benzol.

Reten: $C^{18}H^{18}$, ist im Theer einiger auf Torfmooren wachsender Nadelhölzer enthalten. Es bildet glänzende, bei 98 bis 99° C. schmelzende Blättchen, welche schwer in Alkohol, leicht in Aether und Benzol löslich sind. Sein Oxydationsproduct, das Dioxyretisten: $C^{16}H^{14}O^{2}$, liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub einen neuen Kohlenwasserstoff, das Retisten: $C^{16}H^{14}$.

Picen: $C^{22}H^{14}$, findet sich in den hochsiedenden Antheilen des Braunkohlentheers. Es krystallisirt in farblosen, bei 337 bis 339° C. schmelzenden Blättern, die in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich sind.

In naher Beziehung zu den vorstehenden Kohlenwasserstoffen stehen vielleicht das Idrialin: $C^{40}H^{28}O$, welches in dem Idrialit, einem in Idria vorkommenden, der Steinkohle ähnlichen Minerale enthalten ist; ferner der in Braunkohlenlagern aufgefundene Scheererit und Hartit, sowie der im fossilen Fichtenharze im Fichtelgebirge vorkommende Fichtelit.

C. Theerfarbstoffe.

Als Theerfarbstoffe bezeichnet man eine Reihe von prächtigen Farbstoffen, zu deren Darstellung der Steinkohlentheer, bezüglich die in demselben enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe und Phenole als Ausgangsmaterial dienen. Die Theerfarbstoffe sind somit nicht in dem Steinkohlentheer präformirt enthalten, sondern werden erst durch künstliche Umwandlung einzelner Theerbestandtheile erzeugt. Ihrer chemischen Natur nach gehören die Theerfarbstoffe sämmtlich zur Gruppe der aromatischen Verbindungen. Nach der Natur des zur Darstellung verwendeten Materiales, bezüglich nach der Constitution der Farbstoffe selbst, lassen sich dieselben in folgende Gruppen eintheilen: Rosanilinfarbstoffe (Anilinfarben), Azofarbstoffe, Phenolfarbstoffe, Phtaleïne, Naphtalinfarbstoffe und Anthracenfarbstoffe. Im Nachstehenden mögen die wichtigsten der Theerfarbstoffe eine kurze Erörterung finden.

I. Rosanilinfarbstoffe.

(Anilinfarben.)

Als Rosanilinfarbstoffe bezeichnet man die aus dem Anilinöl, einem Gemische aus Anilin und Toluidin, durch Einwirkung verschiedener, namentlich oxydirender Agentien entstehenden färbenden Substanzen. Ihrer chemischen Natur nach sind dieselben aufzufassen als die Salze oder Alkylsubstitutionsproducte oder sonstigen directen Abkömmlinge des Rosanilins: $C^{20}H^{19}N^{3}$, und des Pararosanilins: $C^{19}H^{17}N^{3}$.

Geschichtliches. Obschon die Bildung von Farbstoffen aus dem Anilin und verwandten Basen bereits 1833 von Runge (s. S. 683) beobachtet wurde, so gelangte doch der erste derartige Farbstoff, das Mauveïn, erst im Jahre 1856 zur technischen Verwendung. Das Rosanilin selbst stellte erst A. W. Hofmann (1858) durch Erhitzen von Anilin mit CCl^{4} dar. Fast gleichzeitig mit der Hofmann'schen Entdeckung lehrte Verguin die Darstellung und technische Verwerthung dieser Verbindung, indem er Anilinroth durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilinöl bereitete. Mit der wissenschaftlichen Untersuchung der Rosaniline beschäftigten sich besonders A. W. Hofmann, Caro und Graebe, sowie E. und O. Fischer.

Wie bereits erwähnt, sind das Pararosanilin: $C^{19}H^{17}N^{3}$, und sein Homologes, das Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^{3}$, als die Grundsubstanzen der gewöhnlich

schlechtweg als Anilinfarbstoffe bezeichneten färbenden Verbindungen zu betrachten. Man gewinnt diese beiden Rosaniline durch Einwirkung oxydirender Agentien auf **Anilinöl**, ein Gemisch von Anilin: $C^6H^5.NH^2$, und von Ortho- und Paratoluidin: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\NH^2\end{matrix}\right.$*). Wendet man hierbei Anilin und reines Paratoluidin an, so resultirt als Oxydationsproduct Pararosanilin, wogegen unter den gleichen Bedingungen aus Anilin und reinem Orthotoluidin das homologe Rosanilin gebildet wird:

$$\underset{\text{Anilin}}{2\,C^6H^5.NH^2} + \underset{\text{Paratoluidin}}{C^6H^4(CH^3).NH^2} + 3\,O = 3\,H^2O + \underset{\text{Pararosanilin}}{C^{19}H^{17}N^3}$$

$$\underset{\text{Anilin}}{C^6H^5.NH^2} + \underset{\text{Orthotoluidin}}{2\,C^6H^4(CH^3).NH^2} + 3\,O = 3\,H^2O + \underset{\text{Rosanilin}}{C^{20}H^{19}N^3}$$

Da, wie schon erwähnt, bei der fabrikmässigen Darstellung des Rosanilins ein Toluidin verwendet wird, welches aus Ortho- und Paratoluidin besteht, so ist es natürlich, dass das hierbei resultirende **technische Rosanilin** aus einem Gemische von Pararosanilin: $C^{19}H^{17}N^3$, und von eigentlichem Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3$, bestehen muss. Die aus diesem technischen Rosanilin dargestellten Farbstoffe sind somit als Gemenge von Pararosanilin- und Rosanilinabkömmlingen zu betrachten, in denen jedoch letztere überwiegen, da das gewöhnliche Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3$, den Hauptbestandtheil des technischen Rosanilins bildet.

Von den Oxydationsmitteln, welche im Stande sind das Anilinöl in technisches Rosanilin zu verwandeln, dem Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydnitrat, der Antimonsäure und Arsensäure, hat nur das letztere eine ausgedehnte technische Verwendung gefunden. Nach dem sogenannten **Arsensäureverfahren** (Verfahren von **Medlock**, **Girard** und **de Laire**) erhitzt man 100 Thle. Anilinöl (gewöhnlich aus 1 Thl. Anilin und 2 Thln. Toluidin bestehend mit circa 150 Thln. syrupförmiger Arsensäurelösung von 75 Proc.) in einem gusseisernen Kessel unter stetem Umrühren 8 bis 10 Stunden lang auf etwa 190° C. Man unterbricht die Operation, sobald eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten eine glasige, grünglänzende Beschaffenheit angenommen hat. Die erkaltete und zerkleinerte Masse, die **Fuchsinschmelze**, wird alsdann unter Druck mit Wasser ausgekocht, das in Lösung gegangene arsenigsaure und arsensaure Rosanilin von dem Ungelöstgebliebenen, dem **Fuchsinrückstande**, getrennt und die geklärte Lösung hierauf mit Kochsalz versetzt. Durch letzteren Zusatz werden die arsenigsauren und arsensauren Salze des Rosanilins in salzsaures Rosanilin umgesetzt, welches sich beim Erkalten der Flüssigkeit ziemlich vollständig abscheidet, während arsenigsaures und arsensaures Natrium in Lösung bleiben. Die ausgeschiedenen Krystalle von salzsaurem Rosanilin werden mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser gereinigt. Ueber die Gewinnung der freien Base s. unten.

An Stelle des Arsensäureverfahrens zur Darstellung von Rosanilinen findet gegenwärtig, zur Vermeidung der giftigen Arsenlaugen, das Verfahren von **Coupier**, bei welchem Nitrobenzol als Oxydationsmittel dient, häufigere Anwendung. Zu diesem Zwecke werden 100 Thle. Anilinöl (s. oben), welche zu $^2/_3$ mit Salzsäure gesättigt sind, mit circa 50 Thln. Nitrobenzol und 2 bis 3 Thln. Eisenpulver unter den gleichen Bedingungen wie beim Arsensäureverfahren erhitzt. Die hierbei gebildeten salzsauren Rosaniline:

---

*) Aus reinem Anilin und aus reinem Toluidin entstehen keine derartigen Farbstoffe.

$$C^6H^5.NO^2 + C^6H^5.NH^2 + C^6H^4(CH^3).NH^2 = C^{19}H^{17}N^3 + 2H^2O$$
Nitrobenzol — Anilin — Toluidin — Pararosanilin

$$C^6H^5.NO^2 + 2C^6H^4(CH^3).NH^2 = C^{20}H^{19}N^3 + 2H^2O$$
Nitrobenzol — Toluidin — Rosanilin

werden der Masse durch Auskochen mit Wasser, unter Anwendung von Druck, entzogen.

Die Ausbeute an salzsauren Rosanilinen beträgt nach beiden Verfahren etwa 30 Proc. von der theoretischen. Aus den unlöslichen, beim Auskochen der Fuchsinschmelzen zurückbleibenden harzigen Massen wird durch trockne Destillation Anilin, Toluidin und Diphenylamin wiedergewonnen.

Zur Abscheidung der freien Rosaniline versetzt man die heisse wässerige Lösung ihrer salzsauren Salze bei Luftabschluss mit Ammoniak im Ueberschuss. Beim Erkalten scheiden sich alsdann die Rosaniline als Hydrate, und zwar in Form von farblosen Nadeln oder Blättchen, verbunden mit je einem Molecül Wasser, ab: Pararosanilin: $C^{19}H^{17}N^3 + H^2O$, Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3 + H^2O$.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Pararosanilins und des Rosanilins fallen, abgesehen von geringen Unterschieden in der Löslichkeit ihrer Salze, im Wesentlichen zusammen. In Wasser sind dieselben schwer löslich, leichter lösen sie sich in Alkohol, fast gar nicht in Aether. An der Luft nehmen sie rasch eine rothe Färbung an. Sie bilden starke Basen, die im Stande sind, aus Ammoniaksalzen das Ammoniak frei zu machen. Sie vereinigen sich mit 1 Mol. und mit 3 Mol. einbasischer Säuren zu Salzen. Letztere, die Triacide, sind gelbbraun gefärbt, jedoch nur bei Gegenwart eines Säureüberschusses beständig, anderenfalls zerfallen sie leicht in freie Säure und die intensiv gefärbten, sehr beständigen einsäurigen Salze, die Monacide. Diese Monacide der Rosaniline bilden die als Anilinroth, Fuchsin etc. bekannten rothen Farbstoffe. Sie zeigen fast alle einen stark cantha
ridengrünen Glanz, während ihre Lösungen tief roth gefärbt sind. Durch Einwirkung von Reductionsmitteln, wie Zinkstaub und Salzsäure, werden die Rosaniline, unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in farblose Leukoverbindungen, Paraleukanilin: $C^{19}H^{19}N^3$, und Leukanilin: $C^{20}H^{21}N^3$, verwandelt. Letztere vereinigen sich stets mit 3 Mol. einer einbasischen Säure zu Salzen, welche ungefärbt sind. Aus der Lösung derselben werden die freien Leukoverbindungen durch ätzende Alkalien als weisse, schwer lösliche Pulver gefällt, die sich an der Luft bald röthlich färben. Durch Oxydation mittelst Arsensäure gehen die Leukoverbindungen wieder in Rosaniline über. Salpetrige Säure führt das Paraleukanilin in eine Diazoverbindung über, welche beim Kochen mit Alkohol sich in Triphenylmethan: $CH(C^6H^5)^3$ (s. S. 780), verwandelt. Leukanilin liefert unter diesen Bedingungen Diphenyltolylmethan: $CH\begin{cases}(C^6H^5)^2\\ C^6H^4.CH^3\end{cases}$, welches farblose, bei 59° C. schmelzende Krystalle bildet. Werden diese, die Grundsubstanzen der Rosaniline bildenden Kohlenwasserstoffe mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entstehen Trinitroverbindungen, welche bei der Reduction Triamidoverbindungen, d. h. Paraleukanilin, bezüglich Leukanilin liefern. Nachstehende Formeln mögen die Beziehungen zwischen jenen Kohlenwasserstoffen, den Rosanilinen und deren Leukoverbindungen erläutern:

$$\begin{matrix} C^6H^5 & & C^6H^5 \\ & C & \\ C^6H^5 & & H \end{matrix}$$
Triphenyl-methan

$$\begin{matrix} H^2N.C^6H^4 & & C^6H^4.NH^2 \\ & C & \\ H^2N.C^6H^4 & & H \end{matrix}$$
Paraleukanilin

$$\begin{matrix} H^2N.C^6H^4 & & C^6H^4 \\ & C & \qquad NH \\ H^2N.C^6H^4 & & \end{matrix}$$
Pararosanilin

$$\begin{matrix} C^6H^5 & & C^7H^7 \\ & C & \\ C^6H^5 & & H \end{matrix}$$
Diphenyltolyl-methan

$$\begin{matrix} H^2N.C^6H^4 & & C^7H^6.NH^2 \\ & C & \\ H^2N.C^6H^4 & & H \end{matrix}$$
Leukanilin

$$\begin{matrix} H^2N.C^6H^4 & & C^7H^6 \\ & C & \qquad NH \\ H^2N.C^6H^4 & & \end{matrix}$$
Rosanilin

$$\begin{matrix} H^2N.C^6H^4 & & C^6H^4.NH^2 \\ & C & \\ H^2N.C^6H^4 & & OH \end{matrix}$$
Pararosanilinhydrat
$C^{19}H^{17}N^3 + H^2O$

$$\begin{matrix} H^2N.C^6H^4 & & C^7H^6.NH^2 \\ & C & \\ H^2N.C^6H^4 & & OH \end{matrix}$$
Rosanilinhydrat
$C^{20}H^{19}N^3 + H^2O$

$$\begin{matrix} H^2N.C^6H^4 & & C^7H^6 \\ & C & \qquad NH.HCl \\ H^2N.C^6H^4 & & \end{matrix}$$
Salzsaures Rosanilin
$C^{20}H^{19}N^3, HCl$

α. **Rothe Farbstoffe.** Das **Anilinroth** oder **Fuchsin** des Handels, auch **Magenta-**, **Solferino-**, **Cerise-**, **Rubinroth** genannt, besteht im Wesentlichen aus salzsaurem Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3, HCl$, dem wechselnde Mengen von salzsaurem Pararosanilin: $C^{19}H^{17}N^3, HCl$, beigemengt sind. Es krystallisirt in cantharidengrünen, rhombischen Tafeln, die wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Unter dem Namen **Roseïn** finden die entsprechenden essigsauren Salze, welche leichter in Wasser löslich sind als die salzsauren, Verwendung. Die salpetersauren Salze der Rosaniline führen den Namen **Azaleïn**. Arsenfreies Fuchsin wird auch als **Rubin**, arsenhaltiges, von geringerer Qualität auch als **Cerise** bezeichnet.

Ueber die Prüfung des Anilinroths, sowie der Anilinfarbstoffe überhaupt, auf Arsen s. I. anorg. Thl. S. 293.

Nachweis des Fuchsins in Fruchtsäften, im Wein etc. Um in Fruchtsäften, Wein etc. den Nachweis von Fuchsin zu führen, schüttle man eine Probe davon (10 bis 50 ccm) mit einem halben Volum Essigäther oder Amylalkohol einige Zeit tüchtig durch und überlasse alsdann das Gemisch der Ruhe. Bei Abwesenheit von Fuchsin erscheint der wieder abgeschiedene Essigäther oder Amylalkohol farblos oder doch nur **sehr blass** rosa gefärbt, wogegen anderenfalls diese Flüssigkeiten eine mehr oder minder intensiv fuchsinrothe Färbung annehmen. Zur weiteren Charakterisirung des von jenen Lösungsmitteln aufgenommenen Fuchsins versetze man einen Theil der abgeschiedenen, roth gefärbten Flüssigkeiten mit Salzsäure, einen anderen Theil mit Ammoniakflüssigkeit. In beiden Fällen wird Entfärbung eintreten, wenn die Rothfärbung durch Fuchsin bedingt war. Giesst man alsdann beide Mischungen zusammen und fügt noch soviel Salzsäure, bezüglich Ammoniak zu, dass das Gemisch nur noch **sehr schwach** saure Reaction zeigt, so wird die Fuchsinfärbung von Neuem zum Vorschein kommen. Verdunstet man ferner den durch Fuchsin gefärbten Essigäther oder Amylalkohol in einem Schälchen nach Zufügung eines Faden Wolle oder Seide, so werden letztere, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, mehr oder minder ächt roth gefärbt erscheinen.

Versetzt man ferner den mit Wasser verdünnten Fruchtsyrup oder den zu prüfenden Wein so lange mit Bleiessig, als dadurch noch eine Fällung entsteht und überlässt alsdann das Gemisch der Ruhe, so erscheint bei Abwesenheit von Fuchsin die über dem entstandenen Niederschlage befindliche Flüssigkeit ungefärbt, wogegen anderenfalls sie eine mehr oder minder starke, fuchsinrothe Färbung zeigt.

Die italienischen, besonders farbstoffreichen Weine zeigen bei der Behandlung mit Essigäther, Amylalkohol und Bleiessig ein von den gewöhnlichen Rothweinen abweichendes Verhalten, indem ihnen einestheils durch Essigäther und Amylalkohol reichliche Mengen eines roth-violetten Farbstoffes entzogen werden, anderentheils durch Bleiessig nur ein Theil des darin vorhandenen Farbstoffes gefällt wird und in Folge dessen die über dem entstehenden Niederschlage sich ablagernde Flüssigkeit noch intensiv roth gefärbt erscheint. Der von dem Essigäther oder von dem Amylalkohol aufgenommene Farbstoff wird jedoch durch Salzsäure und durch Ammoniak nicht entfärbt und ist ferner nicht im Stande Wolle ächt roth zu färben.

In zweifelhaften Fällen ist es zu empfehlen, zum Vergleiche die betreffenden Reactionen mit einem fuchsinfreien Fruchtsafte oder Weine gleicher Qualität auszuführen.

Liqueure oder andere Spirituosen sind vor der Prüfung auf Fuchsin zunächst durch Eindampfen von Alkohol zu befreien.

Aus Backwerk, Fleisch, Wurst etc. kann das Fuchsin leicht durch Auskochen mit Alkohol extrahirt und alsdann wie oben erörtert weiter charakterisirt werden.

β. Violette Farbstoffe. Die violetten Anilinfarbstoffe werden erzeugt durch Alkylirung der Rosaniline, durch Phenylirung der Rosaniline, durch Oxydation des Anilinöls oder durch Oxydation des Methylanilins.

Alkylsubstituirte Rosaniline werden gebildet beim Erhitzen der Rosanilinsalze mit den Chlor- oder Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale (Alkyle), bei Gegenwart von Aetzkali und den betreffenden Alkoholen. Es werden hierbei 3 Atome Wasserstoff in den Rosanilinen durch Alkyle ersetzt und auf diese Weise Trialkylrosaniline gebildet.

Das Triäthylrosanilin: $C^{20}H^{16}(C^2H^5)^3N^3$, löst sich mit rothvioletter, das Trimethylrosanilin: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3$, mit blau violetter Farbe. Beide Farbstoffe kommen in Gestalt ihrer salzsauren Salze als Hofmann's Violett, Neu-Violett, Jod-Violett, Dahlia, Primula, Alexandria in den Handel.

Phenylirte Rosaniline entstehen beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Anilin, z. B.:

$$C^{20}H^{19}N^3,HCl + C^6H^5.NH^2 = NH^3 + C^{20}H^{18}(C^6H^5)N^3,HCl$$

Das Monophenyl-Rosanilin: $C^{20}H^{18}(C^6H^5)N^3$, *Violet impérial*, *Violet rouge*, *Violin*, *Indisin*, Alt-Violett, ist von roth-violetter, das Diphenyl-Rosanilin: $C^{20}H^{17}(C^6H^5)^2N^3$, *Violet impérial*, *Violet bleu*, *Parme*, *Regina-Purple*, von blau-violetter Lösungsfarbe.

Methylanilinviolett: $C^{24}H^{27}N^3$ oder $C^{19}H^{12}(CH^3)^5N^3$, *Violet de Paris*, Pariser Violett, wird dargestellt durch Oxydation von Dimethylanilin mit Kupfernitrat und Chlornatrium:

$$3\,C^6H^5.N(CH^3)^2 + 3\,O = 3\,H^2O + C^{24}H^{27}N^3$$

Um dem Methylanilinviolett eine mehr veilchenblaue Nüance zu geben, behandelt man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid: $C^6H^5.CH^2Cl$.

Es findet hierdurch ein Ersatz von Wasserstoff oder von Methyl durch Benzyl: $C^6H^5.CH^2$, und Bildung von Benzylmethylanilinviolett statt.

Mauveïn: $C^{27}H^{24}N^4$, Perkin's Violett, *Mauve*, *Purple*, *Anilinpurple*, der älteste der Anilinfarbstoffe, entsteht durch Oxydation von Anilinöl mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure:

$$C^6H^5.NH^2 + 3\,C^6H^4(CH^3).NH^2 + 5\,O = 5\,H^2O + C^{27}H^{24}N^4$$

γ. Blaue Farbstoffe sind besonders als Anilinblau und als Diphenylaminblau im Handel.

Anilinblau: $C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3N^3$, Triphenylrosanilin, *Bleu de Lion*, *Bleu de Paris*, Azulin, wird dargestellt durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin bei Gegenwart einer kleinen Menge Benzoësäure oder Essigsäure:

$$C^{20}H^{19}N^3 + 3\,C^6H^5.NH^2 = C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3N^3 + 3\,NH^3$$

Das im Handel befindliche salzsaure Triphenylrosanilin (Anilinblau) bildet ein kupferglänzendes Krystallpulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist (Spiritusblau). Als Lichtblau, *Bleu de nuit*, *Bleu de Lumière* bezeichnet man ein Anilinblau, welches durch Auswaschen mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol von beigemengten violetten und röthlichen Farbstoffen befreit ist.

Als Alkali-, Wasser- oder Chinablau finden sich die in Wasser löslichen Alkalisalze der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilinblau entstehenden Triphenylrosanilinsulfosäuren im Handel.

Durch Erhitzen von Rosanilin mit Toluidin, bezüglich Naphtylamin werden die dem Triphenylrosanilin entsprechenden Tritolyl-, bezüglich Trinaphtylrosaniline, das Toluidinblau und Naphtylaminblau gebildet.

Diphenylaminblau entsteht, wie bereits S. 686 erwähnt, durch Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure auf 110 bis 120° C. Gewöhnlich kommt dasselbe als das in Wasser lösliche Ammonium- oder Natriumsalz einer Sulfosäure in den Handel, welche direct resultirt beim Erhitzen von Diphenylaminsulfosäure mit Oxalsäure.

δ. Grüne Farbstoffe kommen als Aldehydgrün, Jodgrün und namentlich als Methylanilingrün und Malachitgrün im Handel vor.

Aldehydgrün: $C^{22}H^{27}N^3S^2O$, Emeraldin, Usèbe'sches Grün, *Vert Usèbe*, wird erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von schwefelsaurem Rosanilin mit Acetaldehyd und Kochen der hierbei resultirenden dunkelgrünen Lösung mit unterschwefligsaurem Natrium. Durch Kochsalz und Natriumcarbonat kann schliesslich der Farbstoff aus seiner Lösung als amorphe, grüne Masse, welche unvollkommen in Alkohol, gar nicht in Wasser, wohl aber nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in beiden löslich ist, gefällt werden.

Jodgrün, Hofmann's Grün, Moosgrün, entsteht neben violetten Farbstoffen durch weitere Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylrosanilin. Es werden hierbei gebildet die Jodide des

Tetramethylrosanilin: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3.CH^3J$, Blau-Violett,
Pentamethylrosanilin: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3.(CH^3J)^2$, Blau-Grün,
Hexamethylrosanilin: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3.(CH^3J)^3$, Roth-Violett.

Zur Darstellung des Jodgrüns erhitzt man 1 Thl. essigsauren Rosanilins mit 2 Thln. Jodmethyl und 2 Thln. Methylalkohol 8 bis 10 Stunden lang unter sehr starkem Drucke in einem eisernen Digestor. Nach Entfernung der flüchtigen Producte giesst man hierauf das Farbstoffgemisch in viel siedendes Wasser, trennt nach dem Erkalten das in Lösung gegangene Grün von dem ausgeschiedenen Violett und fällt es mit einer kaltgesättigten Pikrinsäure-

lösung. Das auf diese Weise ausgeschiedene pikrinsaure Pentamethylrosanilin: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3 + 2[CH^3.C^6H^2(NO^2)^3.O]$, das Jodgrün des Handels, bildet eine dunkelgrüne, krystallinische Masse oder lockere Prismen, welche fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sind. An Stelle des pikrinsauren Salzes findet auch das Zinkdoppelsalz des Pentamethylrosanilinchlorids: $[C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3.(CH^3Cl)^2 + ZnCl^2]$, welches in Wasser leicht löslich ist, als grüner Farbstoff (lösliches Jodgrün) Verwendung.

Methylanilingrün (Methylgrün, Lichtgrün) wird gebildet durch Erhitzen von Methylanilinviolett (s. S. 798) mit Methylnitrat: $CH^3.NO^3$, oder geeigneter noch mit Chlormethyl in Autoklaven. Nach beendeter Reaction wird die Masse in Wasser gelöst, das noch unveränderte Violett durch ein Alkali abgeschieden und die filtrirte grüne Lösung hierauf mit Salzsäure und Chlorzinklösung versetzt, um das Zinkdoppelsalz der Farbstoffbase: $[C^{19}H^{12}(CH^3)^5N^3.CH^3Cl]HCl + ZnCl^2 + H^2O$, zu bilden. Letzteres wird schliesslich durch Kochsalz aus der wässerigen Lösung abgeschieden. Das Zinkdoppelsalz des Methylanilingrüns, welches das Methylanilingrün des Handels bildet, scheidet sich bei der Umkrystallisation aus Wasser in goldgrünen Blättchen von starkem Metallglanze ab, die in Wasser leicht mit bläulich grüner Farbe löslich sind. Seide und Wolle färbt es prachtvoll grün; die Färbung wird jedoch durch Kochen mit Wasser und durch Seife verändert.

Malachitgrün (Bittermandelölgrün, Benzoylgrün, Victoriagrün, Solidgrün, Neugrün) entsteht durch Einwirkung von Benzotrichlorid: $C^6H^5.CCl^3$, auf Dimethylanilin: $C^6H^5.N(CH^3)^2$, oder von Benzaldehyd auf Dimethylanilin und Oxydation der in letzterem Falle zunächst entstehenden Leukobase. Zur Darstellung vermischt man 3 Thle. Dimethylanilin, welches mit der Hälfte seines Gewichtes Chlorzink versetzt ist, unter gelindem Erwärmen allmälig mit 2 Thln. Bonzotrichlorid und erhitzt schliesslich das Gemisch 3 Stunden lang auf 110° C. Die erhaltene Schmelze wird hierauf durch Destillation mit Wasserdampf von flüchtigen Producten befreit, der Rückstand alsdann mit kochendem Wasser extrahirt und der Farbstoff in Form seines Zinkdoppelsalzes: $C^{23}H^{24}N^2 + ZnCl^2 + H^2O$, durch Kochsalz abgeschieden.

Zur Darstellung des Malachitgrüns aus Benzaldehyd versetzt man 10 Thle. Dimethylanilin und 4,5 Thle. Benzaldehyd allmälig mit 8 Thln. Chlorzink und digerirt längere Zeit, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist. Ist der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden, so destillirt man das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdämpfen ab und wäscht das Chlorzink aus der zunächst gebildeten farblosen Leukoverbindung des Malachitgrüns: $C^{23}H^{26}N^2$:

$$C^6H^5.COH + 2C^6H^5.N(CH^3)^2 = C^6H^5.CH[C^6H^4.N(CH^3)^2]^2 + H^2O$$

aus. Zur Ueberführung der Leukobase in Malachitgrün versetzt man die schwefelsaure Lösung derselben mit fein gepulvertem Braunstein, extrahirt den hierdurch gebildeten Farbstoff mit heissem Wasser und scheidet ihn aus der filtrirten Lösung durch Kochsalz aus.

Das schwefelsaure Salz des Malachitgrüns: $C^{23}H^{24}N^2, H^2SO^4 + H^2O$, bildet schöne, cantharidenglänzende Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Das Chlorzinkdoppelsalz: $C^{23}H^{24}N^2 + ZnCl^2 + H^2O$, krystallisirt in glänzenden, dunkelgrünen Blättchen oder Nadeln, welche sich in Wasser leicht lösen.

ε. Gelbe Farbstoffe. Als gelbe Anilinfarbstoffe dienen besonders das salzsaure Chrysanilin, das salzsaure Chrysotoluidin und verwandte Körper.

Das Chrysanilin: $C^{20}H^{17}N^3$, ist in den harzartigen Rückständen der Fuchsinfabrikation (s. S. 795) enthalten. Zu seiner Gewinnung behandelt man diese Rückstände mit gespannten Wasserdämpfen und fällt das Chrysanilin aus der erzielten Lösung durch Salpetersäure als Nitrat aus. Durch Umkrystallisation letzterer Verbindung und schliessliches Zerlegen derselben mit Ammoniak lässt sich dann das Chrysanilin als solches erhalten. Es bildet ein gelbes, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht lösliches Pulver, welches Wolle und Seide schön goldgelb färbt (Anilinorange, Aurin, Xanthin, Mandarinengelb, Ledergelb etc.). Es bildet mit 1 Mol. einbasischer Säuren beständige, roth gefärbte Salze.

Das Chrysotoluidin: $C^{21}H^{21}N^3$, welches ebenfalls in den Fuchsinrückständen enthalten ist, ist dem Chrysanilin sehr ähnlich. Das salzsaure Chrysotoluidin kommt im reinen Zustande als Palatinorange, im unreinen als Vesuvin im Handel vor. Ein Gemisch aus salzsaurem Chrysanilin und Chrysotoluidin führt den Namen Phosphin.

ζ. Die unter dem Namen Anilinbraun im Handel vorkommenden braunen Farbstoffe stammen entweder gar nicht von dem Anilin, bezüglich den Rosanilinen ab, wie z. B. das Phenylenbraun, oder sie bestehen aus den gemahlenen und gereinigten harzartigen Rückständen der Fuchsinfabrikation. Zu letzterer Kategorie zählen die als Granat, Marron, Nacarat, Siena, Georgine, Orseilline, Cannelle, Wiener Braun etc. in den Handel gebrachten braunen Farbstoffe.

η. Anilinschwarz ist seiner Unlöslichkeit wegen nicht als Farbstoff im Handel, sondern wird erst von dem Färber oder Drucker aus anilinhaltigen Mischungen direct auf der Faser erzeugt. Man erhält dasselbe in Form eines grünlich schwarzen Niederschlags, wenn man eine Lösung von salzsaurem Anilin mit Kupferchlorid und Kaliumchlorat auf etwa 60° C. erwärmt. An Stelle obiger Oxydationsmittel dienen auch Ferridcyanammonium, frisch gefälltes Schwefelkupfer, essigsaures Kupfer, übermangansaures Kalium, Cer- und Vanadinsalze etc.

Auf diese oder ähnliche Weise werden erzeugt das sogenannte Jetolin, das Indigschwarz, der schwarze Indig, das Lukasschwarz etc.

Die Salze des Violanilins: $C^{18}H^{15}N^3$, welche aus den Rückständen der Fuchsinfabrikation dargestellt werden, färben Seide und Wolle nur blauschwarz mit einem Stich ins Violette; die aus dem gleichen Materiale gewonnenen Salze des Mauvanilins: $C^{19}H^{17}N^3$, färben malvenblau.

Um einzelne der Anilinfarben in Wasser leichter löslich zu machen — in Wasser lösliche Anilinfarben — führt man dieselben in die Alkalisalze von Sulfosäuren über. Zu diesem Zwecke erwärmt man die Anilinfarbstoffe mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure und bewirkt auf diese Weise den Eintritt des Sulfonsäurerestes SO^3H in den aromatischen Kern des Farbstoffes. Die gebildeten Farbstoffsulfonsäuren werden alsdann durch Wasser gefällt, mit Wasser gewaschen und schliesslich durch Neutralisation mit Alkalicarbonat in die in Wasser leicht löslichen Alkalisalze verwandelt. Auf diese Art sind z. B. hergestellt das sogenannte Säure-Fuchsin, das Alkali-, Wasser- oder Chinablau (aus Triphenylrosanilin), das Violett-S. (aus Methylanilinviolett) und das lösliche Malachitgrün etc.

II. Azofarbstoffe.

Als Azofarbstoffe fasst man eine grosse Anzahl prächtiger Farbstoffe zusammen, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf aromatische Amine oder Phenole, oder durch Umsetzung von Amidoazoverbindungen resultiren.

Als **Anilingelb**, **Säuregelb** oder **Echtgelb** findet das Natriumsalz der Sulfosäure des Amidoazobenzols (s. S. 689) Verwendung.

Als **Chrysoidine** bezeichnet man eine Anzahl orangerother Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf aromatische Diamine, und zwar auf die Metadiamine (1, 3) gebildet werden, z. B.:

$$\underset{\text{Salpeters. Diazobenzol}}{C^6H^5.N^2.NO^3} + \underset{\text{Phenylendiamin}}{C^6H^4(NH^2)^2} = \underset{\text{Diamidoazobenzol}}{C^6H^5.N^2.C^6H^3(NH^2)^2} + HNO^3$$

Das salzsaure Salz des Diamidoazobenzols (Chrysoidin des Handels) bildet stahlglänzende Krystalle.

Als **Phenylenbraun**, **Manchester-**, **Bismarkbraun**, **Vesuvin** findet das salzsaure Triamidoazobenzol: $C^6H^4(NH^2).N^2.C^6H^3(NH^2)^2, HCl$, als brauner Farbstoff Verwendung. Es entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylendiamin.

Als **Tropaeolin OO**, **Orange W**, bezeichnet man das Kaliumsalz der Sulfosäure des Phenylamidoazobenzols: $C^6H^4(SO^3K).N^2.C^6H^4.NHC^6H^5$. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Diphenylamin. Es bildet goldgelbe Nadeln, deren Lösung Seide und Wolle feurig goldgelb färbt.

Tropaeoline anderer Nüancen (namentlich Orange) werden gebildet durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf ein- und zweiatomige Phenole, sowie auf Naphtole (**Naphtol-Orange** I und II oder **Tropaeolin OOO** und **OOOO**).

Safranin: $C^{21}H^{24}N^4$, welches in Gestalt seines salzsauren Salzes als Ersatz des Safflors in der Färberei dient, zählt ebenfalls zu den Azofarbstoffen. Es entsteht durch Oxydation des Einwirkungsproductes der salpetrigen Säure auf Orthotoluidin. Es bildet ein gelbrothes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver.

Unter den Bezeichnungen **Indulin**, **Nigrosin**, **Bengalin**, **Bleu-noir**, **Gris-Coupier** findet eine Anzahl blauer, grauer und schwarzer Farbstoffe in der Färberei, Druckerei, Tinten- und Lackfabrikation als Ersatz des Indigos Verwendung. Die in Alkohol löslichen Induline bestehen aus den salzsauren oder schwefelsauren Salzen der Farbstoffbasen, die in Wasser löslichen aus den Alkalisalzen der Sulfosäuren. Die **Induline** entstehen bei der Einwirkung von Amidoazobenzol, Azobenzol oder Nitrobenzol auf salzsaures Anilin.

Azodiphenylblau: $C^{18}H^{15}N^3$, wird gebildet durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin:

$$C^6H^5.N^2.C^6H^4.NH^2 + C^6H^5.NH^2, HCl = C^{18}H^{15}N^3 + NH^4Cl.$$

Sein salzsaures Salz bildet ein tief blaues, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver.

Das zur Herstellung von Tinte benutzte **Nigrosin** wird erhalten, indem man salzsaures Anilin und Toluidin mit Arsensäure zunächst auf 190° C. und

dann auf 220 bis 240° C. erhitzt. Hierauf wird die Masse in kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit etwas mehr Natronlauge versetzt, als zur Neutralisation der vorhandenen Säuren erforderlich ist, und alsdann das unveränderte Anilinöl abdestillirt. Die zurückbleibende Basis wird hierauf von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen, gepulvert, mit Salzsäure neutralisirt und das gebildete salzsaure Salz durch Kochsalz aus seiner Lösung abgeschieden. Das so gewonnene Nigrosin bildet eine amorphe, schwarze Masse, die sich in reinem Wasser mit blauschwarzer Farbe löst.

III. Phenolfarbstoffe.

Die Phenolfarbstoffe sind als Abkömmlinge des Benzophenols und der Kresole zu betrachten. Ueber Pikrinsäure s. S. 699, über das *Grénat soluble* S. 701 und über das Victoriagelb S. 705.

Rosolsäuren. Die Pararosolsäure: $C^{19}H^{14}O^{3}$ (Aurin), und die Rosolsäure: $C^{20}H^{16}O^{3}$, bilden die färbenden Bestandtheile des als Corallin, Jerichoroth, Phenylroth, bisweilen auch schlechtweg als Rosolsäure oder Aurin bezeichneten rothbraunen Farbstoffes.

Pararosolsäure: $C^{19}H^{14}O^{3}$ (Aurin), wird gebildet durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Pararosanilin und Zersetzen der hierbei zunächst erzeugten Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure:

$$3\,C^{6}H^{5}.OH + C^{2}H^{2}O^{4} = C^{19}H^{14}O^{3} + CH^{2}O^{2} + 2\,H^{2}O.$$

Die reine Pararosolsäure krystallisirt aus heisser Salzsäure in gelbrothen, blaugrün glänzenden Nadeln, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol (gelbroth), Salzsäure, Essigsäure und Alkalien (scharlachroth) lösen. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird Pararosanilin regenerirt; als Zwischenproduct entsteht hierbei das sogenannte Paeonin (rothes Corallin). In ähnlicher Weise wird beim Erhitzen der Pararosolsäure mit Anilin Triphenylpararosanilin und als Zwischenproduct das sogenannte Azulin (Phenylblau, Rosolblau) gebildet. Durch Reductionsmittel geht die Pararosolsäure in die in farblosen Nadeln krystallisirende Leukopararosolsäure oder das Leukaurin: $C^{19}H^{16}O^{3}$, über.

Rosolsäure: $C^{20}H^{16}O^{3}$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin und Kochen der auf diese Weise gebildeten Diazoverbindung mit Wasser, sowie beim Erhitzen von kresolhaltigem Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure:

$$2\,C^{6}H^{5}.OH + C^{7}H^{7}.OH + C^{2}H^{2}O^{4} = C^{20}H^{16}O^{3} + CH^{2}O^{2} + 2\,H^{2}O.$$

Die Rosolsäure ist der Pararosolsäure sehr ähnlich. Aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich in metallisch glänzenden, grünlichen Blättchen aus, welche in dem Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen Agentien vollständig dem der Pararosolsäure gleichen. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird aus Rosolsäure Rosanilin, durch Einwirkung reducirender Agentien farblose Leukorosolsäure: $C^{20}H^{18}O^{3}$, gebildet.

Die beiden Rosolsäuren stehen in naher Beziehung sowohl zu den beiden Rosanilinen, als auch deren Grundkohlenwasserstoffen, dem Triphenylmethan, bezüglich Diphenyltolylmethan. Ebenso wie die Leukorosaniline als die Triamidoverbindungen jener Kohlenwasserstoffe aufzufassen sind (vergl. S. 796), erscheinen die beiden Leukorosolsäuren als deren Trioxyderivate:

$$\begin{matrix} H^2N.C^6H^4 \\ H^2N.C^6H^4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C^6H^4.NH^2 \\ H \end{matrix}$$

Paraleukanilin
(Triamidotriphenylmethan)

$$\begin{matrix} HO.C^6H^4 \\ HO.C^6H^4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C^6H^4.OH \\ H \end{matrix}$$

Leukopararosolsäure
(Trioxytriphenylmethan)

$$\begin{matrix} HO.C^6H^4 \\ HO.C^6H^4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C^6H^4 \\ \text{———} \end{matrix} > O$$

Pararosolsäure

$$\begin{matrix} H^2N.C^6H^4 \\ H^2N.C^6H^4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C^7H^6.NH^2 \\ H \end{matrix}$$

Leukanilin
(Triamidodiphenyltolylmethan)

$$\begin{matrix} HO.C^6H^4 \\ HO.C^6H^4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C^7H^6.OH \\ H \end{matrix}$$

Leukorosolsäure
(Trioxydiphenyltolylmethan)

$$\begin{matrix} HO.C^6H^4 \\ HO.C^6H^4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C^7H^6 \\ \text{———} \end{matrix} > O$$

Rosolsäure

Das Corallin (käufliche Rosolsäure) wird erzeugt, indem man 1 Thl. Phenol nach und nach mit $^2/_3$ Thln. concentrirter Schwefelsäure versetzt und alsdann der Mischung, nachdem sie zuvor 10 Stunden lang im Dampfbade erhitzt worden ist, 0,7 Thle. entwässerter Oxalsäure auf einmal zufügt. Das Gemenge wird hierauf noch so lange auf 125 bis 130° C. erhitzt, bis die Entwicklung von Kohlenoxyd und von Kohlensäureanhydrid nachlässt, und alsdann das Reactionsproduct noch warm in kochendes Wasser gegossen, mit letzterem ausgewaschen und schliesslich getrocknet.

Das Corallin bildet eine spröde, amorphe, rothbraune, metallgrün glänzende Masse, welche unlöslich in Wasser ist, sich dagegen in Alkohol mit rothbrauner, in Aetzalkalien mit scharlachrother Farbe löst. Das Corallin ist ein Gemenge verschiedener Körper, von denen die Pararosolsäure bezüglich ihrer färbenden Eigenschaften der wichtigste ist. War das zur Darstellung verwendete Phenol kresolhaltig, so enthält das Corallin neben Pararosolsäure auch Rosolsäure. Ausser diesen Körpern enthält das Corallin noch verschiedene andere Stoffe, wie z. B. die farblose Pseudorosolsäure: $C^{20}H^{16}O^4$, und das braun gefärbte Corallinphtaleïn: $C^{20}H^{14}O^4$.

Das Corallin (käufliche Rosolsäure) dient ausser zu Färbereizwecken als Indicator in der Maassanalyse (Alkalimetrie). Zu letzterem Zwecke findet eine alkoholische, 1 : 100 bereitete Lösung Verwendung.

IV. Phtaleïne.

Die als Phtaleïne bezeichneten Farbstoffe entstehen durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) auf ein- und mehratomige Phenole (2 Mol.) bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure.

Phenolphtaleïn: $C^{20}H^{14}O^4$, wird erhalten durch Erhitzen von 10 Thln. Phenol mit 5 Thln. Phtalsäureanhydrid und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 115 bis 120° C. während 10 bis 12 Stunden. Die Masse wird hierauf mit Wasser ausgekocht, alsdann in Natronlauge gelöst und durch Essigsäure das Phtaleïn gefällt.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + 2C^6H^5.OH = H^2O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(C^6H^4.OH)^2\\CO\text{———}O\end{matrix}\right.$$

Das Phenolphtaleïn bildet ein gelblich-weisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich dagegen leicht in Alkohol (blassgelblich) und in Aetzalkalien (fuchsinroth) löst. Durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung wird es, wie alle Phtaleïne, in eine farblose Leukoverbindung, das Phenolphtalin: $C^{20}H^{16}O^4$, verwandelt.

Das Phenolphtaleïn dient in Gestalt einer 1 : 100 bereiteten alkoholischen Lösung als empfindlicher Indicator in der Maassanalyse (Alkalimetrie). Dasselbe ist nicht verwendbar bei Gegenwart von Ammoniaksalzen.

Resorcinphtaleïn: $C^{20}H^{12}O^5$, Fluoresceïn, entsteht durch Erhitzen von 5 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 7 Thln. Resorcin auf 195 bis 200° C. Ist die Masse nach dem Aufschäumen fest und trocken geworden, so wird sie mit Wasser ausgekocht, alsdann in Natronlauge gelöst und aus dieser Lösung das Fluoresceïn durch eine Säure gefällt.

$$C^8H^4O^3 + 2C^6H^4(OH)^2 = C^{20}H^{12}O^5 + 2H^2O.$$

Das durch Säuren ausgefällte Fluoresceïn bildet ein gelbrothes, das aus Alkohol umkrystallisirte ein dunkelrothes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Aether und Benzol fast unlöslich, in Alkohol mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz löslich ist. In Aetzalkalilaugen löst es sich mit schön rother Farbe auf und zeigt dann, selbst noch in den verdünntesten Lösungen, eine prachtvolle grüngelbe Fluorescenz.

Tetrabromfluoresceïn: $C^{20}H^8Br^4O^5$, welches das als Farbstoff geschätzte Eosin darstellt, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf in Eisessig suspendirtes Fluoresceïn. Es ist ein gelb- bis braunrothes Pulver. Das Eosinkalium: $C^{20}H^6K^2Br^4O^5 + 6H^2O$, bildet als „wasserlösliches Eosin" Handelsproduct. Es krystallisirt in rothen, goldgrün schimmernden Blättchen, welche sich in Wasser und in Alkohol mit schön morgenrother Farbe lösen und Wolle und Seide schön rosa färben.

Methyleosin und Aethyleosin, bereitet durch Erhitzen von Eosin mit Methyl-, bezüglich Aethylalkohol und Schwefelsäure, dienen in Gestalt ihrer Kaliumsalze als Primerose und Erythrin zu Färbereizwecken. Zu dem gleichen Zwecke findet Tetrajodfluoresceïn: $C^{20}H^8J^4O^5$, als Erythrosin, Benzylfluoresceïn: $C^{20}H^{11}(C^7H^7)O^5$, als Chrysolin Verwendung.

Pyrogallolphtaleïn: $C^{20}H^{14}O^8$, Galleïn, durch Erhitzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäureanhydrid entstehend, bildet braunrothe, blauschillernde Krystalle, die sich in Alkohol mit dunkelrother, in Kalilauge mit blauer Farbe lösen. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt in der Wärme das Galleïn in einen blauen Farbstoff, das Coeruleïn: $C^{40}H^{20}O^{14}$.

In naher Beziehung zu den Rosolsäuren und den Phtaleïnen stehen die Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenole gebildet werden. Hierzu gehört z. B. das Benzaurin: $C^{19}H^{14}O^2$, welches die Faser goldgelb färbt.

V. Naphtalinfarbstoffe.

Von den Farbstoffen, welche sich vom Naphtalin ableiten, sind bereits früher das Campobello- und Martiusgelb, sowie das Naphtalizarin und

die Naphtolorange erwähnt worden. Von den übrigen, sehr zahlreichen Naphtalinfarbstoffen mögen im Nachstehenden nur einige der bekanntesten eine kurze Erörterung finden.

Als Magdalaroth oder Naphtalinroth findet das salzsaure Salz des Azodinaphtylamins: $C^{30}H^{21}N^3$, HCl + H^2O, in der Seidenfärberei Verwendung. Dasselbe wird gebildet beim Erhitzen von Amidoazonaphtalin (durch Einwirkung von salpetriger Säure auf erwärmte alkoholische Naphtylaminlösung entstehend) mit Naphtylamin:

$$C^{10}H^7.N^2.C^{10}H^6.NH^2 + C^{10}H^7.NH^2 = NH^3 + C^{30}H^{21}N^3.$$

Das Magdalaroth krystallisirt in grünen, metallglänzenden Nadeln, welche sich in Alkohol mit prächtig rother Farbe lösen. Die alkoholische Lösung zeigt einen starken Dichroismus, indem sie im durchfallenden Lichte durchsichtig rosenroth, im reflectirten Lichte undurchsichtig-feuerfarbig erscheint.

Bordeaux-R. und Bordeaux-G. entstehen als schön bordeauxrothe Farbstoffe bei der Einwirkung von Diazonaphtalinchlorid: $C^{10}H^7.N^2.Cl$ (aus salzsaurem Naphtylamin und Natriumnitrit darstellbar), auf eine alkalische Lösung der Naphtolsulfosäuren. Das Echtroth oder Roccellin wird gebildet bei der Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäure auf Naphtolsulfosäure. Auch die als *Rouge français* und als Biebricher Scharlach bezeichneten rothen Farbstoffe gehören letzterer Gruppe von Naphtalinderivaten an.

VI. Anthracenfarbstoffe.

Von den Farbstoffen, die sich vom Anthracen ableiten, sind das Alizarin, das Purpurin, die Alizarinorange und das Alizarinblau als die wichtigsten zu bezeichnen. Ueber deren Darstellung und Eigenschaften s. unter Anthracen.

Anwendung der Theerfarbstoffe. Die Art und Weise, in der die Theerfarbstoffe auf der Faser befestigt werden, ist bei Seide und Wolle eine sehr einfache. Mit Ausnahme des Anilinschwarzes, welches erst aus geeigneten Mischungen direct auf der Faser erzeugt wird, und des Alizarins, bei dem eine vorhergehende Beizung der zu färbenden Stoffe nöthig ist (s. S. 790), geschieht die Anwendung der Theerfarbstoffe zum Färben animalischer Fasern derartig, dass man die gebleichten und gereinigten Gespinnste oder Gewebe in verdünnte wässerige oder alkoholische Lösungen der betreffenden Farbstoffe einbringt und sie darin so lange hin und her bewegt, bis die Faser den gewünschten Farbenton angenommen hat. Das Färben von Seide geschieht gewöhnlich in 30 bis 40° C. warmen Farbstofflösungen, das Färben von Wolle in Lösungen von 75 bis 80° C. Um die Farbennüance noch etwas feuriger zu machen, fügt man bisweilen der Farbstofflösung eine kleine Menge Alaun oder Zinnsalz zu.

Die vegetabilische Faser ist nicht ohne Weiteres im Stande die Theerfarbstoffe direct zu fixiren. Um daher Baumwolle damit zu färben, ist es nöthig, dieselbe zuvor zu „animalisiren", d. h. sie mit Eiweiss, Caseïn, Leim oder anderen thierischen Stoffen zu imprägniren, oder sie zuvor mit Beizmitteln, wie Aluminium- und Zinnsalzen, oder mit Tannin, Oelsäure etc. zu behandeln.

Ausser zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle dienen die Theerfarbstoffe auch zum Färben von Leder, Federn, Horn, Elfenbein, Stroh, Papier,

Tapeten, Spielwaaren etc., sowie zur Herstellung von Tinten, gefärbten Firnissen, Lacken etc. Nicht unbeträchtliche Mengen von Theerfarben finden auch in der Zeugdruckerei, sowie zur Herstellung von Druckfarben überhaupt Verwendung.

D. Aetherische Oele.

Als ätherische Oele bezeichnet man Gemenge chemisch differenter, stark riechender, besonders im Pflanzenreiche fertig gebildet vorkommender flüchtiger Verbindungen. Obschon die überwiegende Mehrzahl der ätherischen Oele ihrer chemischen Natur nach der Gruppe der aromatischen Verbindungen angehört oder in naher Beziehung zu derselben steht, so lassen sich dieselben doch nicht direct in diese Verbindungsclasse einreihen, weil sie keine einheitlichen chemischen Individuen, sondern nur Gemenge verschiedener, meist nur sehr unvollkommen erforschter Körper repräsentiren. Das gemeinsame Band, welches die als ätherische Oele bezeichneten Pflanzenstoffe zu einer Gruppe zusammenhält, besteht weniger in dem gemeinsamen chemischen Charakter, als in gewissen äusserlichen, meist physikalischen Merkmalen, die denselben sämmtlich mehr oder minder eigenthümlich sind.

Vorkommen. Wie bereits erwähnt, kommen die ätherischen Oele besonders im Pflanzenreiche, und zwar in den überwiegend meisten Fällen fertig gebildet vor. Der aromatische Geruch der Pflanzen ist gewöhnlich durch das Vorhandensein ätherischer Oele bedingt. Aus thierischen Substanzen ist bisher kein genauer charakterisirtes ätherisches Oel isolirt worden, obschon der starke Geruch mancher thierischer Secrete auf deren Anwesenheit (Ameisenöl, Ambraöl, Zibethöl etc.) hinzudeuten scheint. Einige Pflanzen, bezüglich Pflanzentheile, enthalten die betreffenden ätherischen Oele nicht fertig gebildet, sondern letztere entstehen erst durch den Zerfall anderer, von der Pflanze gebildeter geruchloser Verbindungen. Diese, im lebenden und getrockneten Zustande geruchlosen Pflanzentheile entwickeln meist erst dann einen charakteristischen Geruch, wenn sie genügend zerkleinert mit kaltem Wasser in Berührung gebracht werden. Zu letzterer Art von ätherischen Oelen, den sogenannten Fermentolen, gehört z. B. das ätherische Bittermandelöl und das ätherische Senföl.

Der Gehalt an ätherischem Oele ist in den Pflanzen der verschiedenen Familien, ja häufig sogar in dem Vertreter derselben Pflanzengattung ein sehr verschiedener. Aus den Pflanzen der Familie der Kryptogamen und der Palmen, von denen nur sehr wenige aromatisch riechen, sind bisher ätherische Oele nicht dargestellt worden. Von den phanerogamen Pflanzen, welche meist ätherisches Oel enthalten, sind es

besonders die Familien der Aurantiaceen, der Umbelliferen, der Labiaten, der Coniferen, der Cruciferen, die sich durch besonderen Reichthum an ätherischem Oel auszeichnen. Gewöhnlich enthalten nicht alle Organe der betreffenden Pflanzen ätherisches Oel; ist letzteres jedoch in den verschiedenen Theilen desselben Gewächses vorhanden, so zeigen sich häufig Unterschiede sowohl bezüglich der Quantität, als auch der Qualität, wie z. B. in dem Oele aus den Blättern, Blüthen und Früchten der Pomeranzen, aus der Wurzel, dem Stengel und den Früchten des Fenchels. Auf die Menge und die Beschaffenheit der ätherischen Oele hat ferner auch das Klima, der Boden, das Alter und die Entwickelung der Pflanze, die Jahreszeit, sowie die Art der Gewinnung einen gewissen Einfluss. In den einzelnen Pflanzentheilen befindet sich das ätherische Oel gewöhnlich in besonderen Zellen, Oeldrüsen, welche zerstreut im Zellgewebe, oder auf der Oberfläche der Blätter, oder als Endzellen von Haaren vorkommen.

Darstellung. Die gewöhnlichste Methode der Gewinnung der ätherischen Oele besteht darin, dass man die genügend zerkleinerten Pflanzentheile im frischen oder getrockneten Zustande in Destillirblasen mit Wasser oder mittelst Durchleitens gespannter Wasserdämpfe der Destillation unterwirft. Obschon der Siedepunkt aller ätherischen Oele wesentlich höher liegt als der des Wassers, so gehen sie doch mit Leichtigkeit mit den Wasserdämpfen über und sammeln sich je nach ihrem specifischen Gewichte auf der Oberfläche oder am Boden des wässerigen Destillats an. Zur Trennung des überdestillirten Oeles von dem mit übergegangenen Wasser bedient man sich der sogenannten Florentiner Flaschen (siehe Fig. 79). Um das in dem mit überdestillirten Wasser gelöste ätherische Oel zu gewinnen, scheidet man dasselbe entweder durch Zusatz von Kochsalz ab, oder man unterwirft das mit Oel gesättigte Wasser einer nochmaligen Destillation, bei der man nur die ersten, die Hauptmenge des betreffenden Oeles enthaltenden Antheile sammelt, oder man destillirt es über ein neues Quantum der betreffenden Vegetabilien — Cohobation —.

Fig. 79.



Einige ätherische Oele, welche in besonders reichlicher Menge in den betreffenden Pflanzentheilen enthalten sind und bei denen die Feinheit des Geruches durch die Destillation beeinträchtigt wird, werden durch Auspressen gewonnen. Letzteres geschieht z. B. mit den ätherischen Oelen der Früchte der verschiedenen Citrusarten. Einige ätherische Oele, die nur in sehr geringerer Menge in den betreffenden Vegetabilien enthalten sind, werden auch in der Weise gewonnen, dass man die Pflanzentheile durch Digestion mit fettem Oele extrahirt. Auf diese Weise gewinnt man z. B. das Parfüm des Jasmins, der Hyazinthen, der Veilchen etc. — Enfleurage —.

Das bei der Darstellung der ätherischen Oele durch Destillation mit Wasserdämpfen resultirende wässerige Destillat enthält bisweilen kleine Mengen von freien Fettsäuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Pro-

pionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, bisweilen auch geringe Mengen von Methyl- und Aethylalkohol.

Eigenschaften. Die ätherischen Oele bilden bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten, deren Geruch und Geschmack dem Aroma der Pflanzentheile entspricht, aus denen sie dargestellt sind. Bei starker Abkühlung, bisweilen auch schon bei langer Aufbewahrung bei gewöhnlicher Temperatur, scheiden verschiedene ätherische Oele (die sauerstoffhaltigen) feste, krystallinische Stoffe — Stearoptene oder Campher — ab, während ein anderer Theil derselben dabei flüssig bleibt — das Eleopten —. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen gehen sie ohne merkliche Zersetzung über, bei der directen Destillation erleiden einige sauerstofffreie ätherische Oele eine theilweise Polymerisation. Die Consistenz derselben ist eine sehr verschiedene; während einige dünnflüssig und leicht beweglich sind (Terpentinöl, Citronenöl etc.), zeichnen sich andere durch eine gewisse Dickflüssigkeit aus (Copaivaöl, Cubebenöl etc.).

Das specifische Gewicht der zahlreichen Oele der Formel $C^{10}H^{16}$ oder $(C^{10}H^{16})^n$ ist niedriger als das des Wassers (0,85 bis 0,95), wogegen das specifische Gewicht der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele sich dem des Wassers nähert, in einigen Fällen sogar noch höher als letzteres ist (Nelken-, Zimmt-, Petersilien-, Senf-, Bittermandelöl etc.). Auch der Siedepunkt liegt bei den sauerstoffhaltigen ätherischen Oelen beträchtlich höher als bei den sauerstofffreien.

Die Mehrzahl der ätherischen Oele ist ungefärbt; bei längerer Aufbewahrung nehmen sie jedoch eine gelbliche bis braune Farbe an. Einzelne grün gefärbte Oele verdanken ihre Färbung einer geringen Beimengung von Chlorophyll, die blau gefärbten einem Gehalte eines mit Wahrscheinlichkeit der Formel $(C^{10}H^{16}O)^n$ entsprechenden Oeles. Nur wenige ätherische Oele zeigen Fluorescenz, wie z. B. das römische Kümmelöl, das Nigellaöl, das Salveiöl, das Neroliöl.

Im frisch bereiteten Zustande ist die Reaction der ätherischen Oele mit wenigen Ausnahmen eine neutrale. Bei längerer Aufbewahrung nehmen sie theilweise jedoch saure Reaction an. Die sauerstofffreien ätherischen Oele besitzen meist Rotationsvermögen, und zwar lenken sie die Polarisationsebene bald nach links, bald nach rechts ab. Einzelne derselben sind sogar in einer links- und in einer rechtsdrehenden Modification bekannt (Terpentin-, Citronenöl etc.). Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele zeigen nur ein schwaches Rotationsvermögen; viele ihrer sauerstoffhaltigen Bestandtheile sind sogar ohne Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl. Lichtbrechungsvermögen ist bei vielen ätherischen Oelen in hohem Maasse vorhanden.

In Wasser lösen sich die ätherischen Oele nur wenig auf, obschon das damit geschüttelte Wasser Geruch und Geschmack davon annimmt. Umgekehrt sind auch die ätherischen Oele im Stande, eine kleine Menge Wasser aufzulösen. Das Lösungsvermögen des Alkohols vermindert sich

mit dem Wassergehalte, so dass schon in Alkohol von 90 bis 91 Proc. manche der sauerstofffreien ätherischen Oele nur wenig löslich sind. In Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, fetten Oelen und meist auch in Schwefelkohlenstoff lösen sie sich leicht auf. Auf Papier getropft, rufen sie vorübergehend einen durchscheinenden Fleck hervor.

Bei der verschiedenartigen Zusammensetzung, welche die ätherischen Oele besitzen, ist naturgemäss auch ihr Verhalten gegen Agentien ein sehr verschiedenes. Es soll letzteres daher im Wesentlichen bei der Einzelbesprechung der verschiedenen Gruppen, bezüglich deren hauptsächlichsten Vertretern erörtert werden.

Durch Einwirkung von Luft und Licht erleiden die ätherischen Oele nach kürzerer oder längerer Zeit eine Veränderung, welche man als Verharzung bezeichnet. Sie nehmen hierbei allmälig gelbe bis braune Farbe, saure Reaction und dickflüssige Beschaffenheit an und verwandeln sich schliesslich in eine zähe, beinahe feste, harzartige Masse. Durch die Verharzung erleidet der Geruch und der Geschmack der ätherischen Oele eine Veränderung, das specifische Gewicht und der Siedepunkt eine Erhöhung und die Löslichkeit in anderen Flüssigkeiten eine Verminderung. Ueber die Eigenschaft der ätherischen Oele, als Ozonträger zu wirken, s. I. anorg. Thl., S. 99.

Prüfung. Der hohe Preis, welchen viele ätherische Oele besitzen, giebt nicht selten Anlass zu Fälschungen derselben. Der Nachweis derartiger Verfälschungen ist in vielen Fällen mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, da einestheils die überwiegende Mehrzahl der ätherischen Oele aus Gemengen verschiedener Stoffe besteht, und anderentheils die Eigenschaften derselben durch die Art der Gewinnung, durch das Alter, die Art der Aufbewahrung etc. mancherlei Veränderungen erleiden. In Anbetracht dieser Unsicherheit in der Prüfung der ätherischen Oele, dürfte es sich empfehlen, dieselben entweder selbst zu bereiten, oder wo letzteres nicht angeht, sie aus notorisch zuverlässigen Quellen zu beziehen. Handelt es sich jedoch um die Prüfung oder Beurtheilung derselben, so ist es dringend zu empfehlen, hierbei ein notorisch ächtes oder als brauchbar anerkanntes Oel als Vergleichsobject zu Grunde zu legen. Der Geruch, der Geschmack, das specifische Gewicht und die Löslichkeit in Alkohol werden unter obigen Bedingungen noch die meisten Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Brauchbarkeit liefern. Die Bestimmung des Siedepunktes ist in den meisten Fällen für die Prüfung der ätherischen Oele von nur sehr geringem Werthe. Auch das optische Drehungsvermögen der ätherischen Oele ist kein constantes, indem es sowohl durch das Alter derselben, als auch durch die Gewinnungsweise und Beschaffenheit der zur Darstellung verwendeten Pflanzentheile mehr oder minder beeinflusst wird. Aehnliches gilt von dem Lichtbrechungsvermögen und zum Theil auch von dem specifischen Gewichte.

Zur Verfälschung der ätherischen Oele findet fettes Oel, Alkohol, Chloroform und Wasser nur selten Verwendung. In den meisten Fällen handelt es sich um einen Zusatz von möglichst geruchlosem Terpentinöl, von Krummholzöl (*Oleum templinum*), von Sassafrasöl, Eucalyptusöl und von anderen billigen Oelsorten.

Fettes Oel. Ein Zusatz von fettem Oele hebt die Löslichkeit der zu prüfenden ätherischen Oele in Alkohol von 90 bis 91 Proc. auf. Bringt man ferner einen Tropfen davon auf weisses Papier, so verbleibt bei Anwesenheit

von fettem Oele nach gelindem Erhitzen ein gleichmässig durchscheinender Fettfleck. Bei älteren, stark verharzten und gefärbten Oelen verbleiben bisweilen die Ränder des verdunsteten Tropfens durchscheinend. In zweifelhaften Fällen erhitze man eine kleine Menge von dem zu prüfenden Oele, nach Zusatz von etwas Wasser, so lange auf einem Uhrglase, bis der Geruch gänzlich verschwunden ist. Fettes Oel bleibt hierbei als schmierige, in Alkohol von 90 bis 91 Proc. unlösliche Masse zurück, welche bei stärkerem Erhitzen den Geruch nach Acroleïn entwickelt. Vorhandenes Harz erstarrt nach dem Erkalten und löst sich in Alkohol klar auf.

Alkohol. Ein grösserer Zusatz von Alkohol beeinflusst einestheils das specifische Gewicht, anderentheils die Löslichkeit der ätherischen Oele in fettem Oele. Unterwirft man ferner ein nicht zu kleines Quantum des zu prüfenden ätherischen Oeles im Wasserbade der Destillation, so geht der vorhandene Alkohol über und kann alsdann leicht an seinen Eigenschaften erkannt werden. Auch beim Schütteln des betreffenden Oeles mit einem gleichen Volumen Wasser in einem graduirten Glasrohre lässt sich durch die eintretende Volumverminderung des ersteren die Anwesenheit des Alkohols darthun. Der Nachweis des Alkohols durch Fuchsin (Rothfärbung des Oeles) und durch trocknes Tannin (Zusammenkleben desselben zu einer schmierigen Masse) giebt bisweilen zu Täuschungen Veranlassung.

Chloroform kann in dem ätherischen Oele leicht in der auf S. 106 u. f. angegebenen Weise erkannt werden.

Wasser. Ein ungehöriger Wassergehalt macht sich in den ätherischen Oelen einestheils beim Vermischen derselben mit Petroleumäther oder trocknem Schwefelkohlenstoff (Trübung oder Abscheidung von Wassertröpfchen), anderentheils beim Zufügen von etwas geschmolzenem Chlorcalcium (allmäliges Zerfliessen desselben) bemerkbar.

Terpentinöl und andere billige Oele lassen sich in den ätherischen Oelen nur schwierig mit Sicherheit nachweisen. In vielen Fällen wird durch einen beträchtlicheren Zusatz derartiger Oele der Geruch und Geschmack, sowie das specifische Gewicht, der Drehungswinkel des polarisirten Lichtstrahles und die Löslichkeit in Alkohol von 90 bis 91 Proc. wesentlich beeinflusst. Schüttelt man etwas von dem zu prüfenden Oele mit einer grösseren Menge Wasser und filtrirt nach einiger Zeit die erzielte Lösung durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter, so resultirt eine Flüssigkeit, welche, namentlich nach mehrtägigem Stehen, die Anwesenheit fremdartiger Beimengungen (Terpentinöl etc.) meist durch den Geruch und den Geschmack erkennen lässt. Letzteres ist gewöhnlich auch der Fall, wenn man etwas von dem betreffenden Oele mit der 50- bis 60-fachen Menge Zucker verreibt. Als Vergleichsmaterial wähle man für letztere Prüfungen ein notorisch ächtes, oder ein als brauchbar erkanntes ätherisches Oel.

Wie bereits erwähnt, ist ein Zusatz von Terpentinöl auch von einem gewissen Einflusse auf das optische Drehungsvermögen der ätherischen Oele. Da jedoch das Drehungsvermögen der meisten Oele ein sehr schwankendes ist, beeinflusst von den in wechselnden Verhältnissen, oft in entgegengesetzter Richtung drehenden Bestandtheilen, so kann auch nur in sehr seltenen Fällen ein Zusatz von Terpentinöl durch eine Bestimmung der Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles direct mit Sicherheit nachgewiesen werden. Eine derartige Prüfung wird noch durch den Umstand erschwert, dass ein und dieselbe Pflanze in verschiedenen Wachsthumsstadien Oele von verschiedenem Drehungsvermögen liefert. Auch die Wachsthumsverhältnisse der Pflanze, die Art der Gewinnung

des darin enthaltenen ätherischen Oeles und vor allen Dingen das Alter desselben, ist von wesentlichem Einflusse auf seine optischen Eigenschaften. Bei den im normalen Zustande optisch inactiven Oelen (Senföl, Bittermandelöl), sowie bei denen, welche nur ein sehr schwaches Drehungsvermögen besitzen (Anisöl, Gaultheriaöl, Zimmtöl, Nelkenöl, Rosenöl etc.), kann allerdings aus dem Vorhandensein eines stärkeren Ablenkungsvermögens des polarisirten Lichtstrahles unter Umständen auf einen Zusatz von Terpentinöl geschlossen werden. Immerhin ist jedoch auch hierbei nicht ausser Acht zu lassen, dass dem Terpentinöl etc. durch geeignete Manipulationen das Drehungsvermögen benommen, ja auch durch entsprechendes Mischen von Rechts- und Links-Terpentinöl ein optisch inactives Oel dargestellt werden kann.

Die von Heppe angegebene Reaction auf Terpentinöl und sauerstofffreie ätherische Oele überhaupt mittelst Nitroprussidkupfer ist ohne praktische Bedeutung, da alle sauerstoffhaltigen Oele auch im normalen Zustande grössere oder kleinere Mengen von sauerstofffreien Bestandtheilen enthalten. In manchen Fällen können zur Charakterisirung der Reinheit der ätherischen Oele, unter Anwendung entsprechender authentischer Vergleichsobjecte, auch die Färbungen dienen, welche concentrirte Mineralsäuren in denselben oder in ihren Lösungen in Schwefelkohlenstoff hervorrufen.

Nach ihrer Elementarzusammensetzung lassen sich die ätherischen Oele eintheilen in 1) sauerstofffreie Oele oder Terpene oder Camphene, 2) sauerstoffhaltige Oele, 3) stickstoffhaltige Oele und 4) schwefelhaltige Oele.

I. Terpene oder Camphene.

Als Terpene oder Camphene bezeichnet man eine Anzahl ätherischer Oele, deren Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^{16}$ oder $(C^{10}H^{16})^n$ entspricht. Obschon die Terpene in chemischer Beziehung unter einander vielfache Aehnlichkeit zeigen, so unterscheiden sie sich doch, trotz ihrer gleichen procentischen Zusammensetzung, sehr wesentlich in ihren physikalischen Eigenschaften. Diese Verschiedenheiten treten besonders hervor in dem Geruche, in dem Geschmacke, in den Siedepunkten, in den specifischen Gewichten und in dem optischen Drehungsvermögen. Die Ursache dieser von einander abweichenden physikalischen Eigenschaften ist bei einzelnen Terpenen auf eine verschiedene Moleculargrösse, bei anderen auf eine physikalische Isomerie zurückzuführen, während sie bei einer beträchtlichen, in ihrer Moleculargrösse der Formel $C^{10}H^{16}$ entsprechenden Anzahl bisher ohne Erklärung geblieben ist. Der Siedepunkt der Terpene schwankt zwischen 150 und 250° C., das specif. Gewicht meist zwischen 0,840 und 0,890. Alle natürlich vorkommenden Terpene sind optisch activ, und zwar lenken sie den polarisirten Lichtstrahl in verschiedener Stärke theils nach rechts, theils nach links ab. Durch wiederholte directe Destillation oder durch Schütteln mit wenig concentrirter Schwefelsäure scheinen sie alle in denselben optisch inactiven Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$, das Tereben, überzugehen.

In chemischer Beziehung stehen die Terpene in naher Beziehung zum Para-Cymol: $C^{10}H^{14}$, in welches sie sämmtlich durch Entziehung zweier Atome Wasserstoff verwandelt werden können. Letztere Umwandlung vollzieht sich mit grosser Lebhaftigkeit — Fulmination —, wenn sie in der Kälte oder bei mässiger Wärme mit Jod zusammengebracht werden:

$$C^{10}H^{16} + 2J = 2HJ + C^{10}H^{14}.$$

Eine Rückverwandlung von Para-Cymol in ein Terpen ist bisher nicht gelungen. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefern die Terpene neben verschiedenen anderen Säuren Toluylsäure: $C^6H^4(CH^3)—CO.OH$, und Terephtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)^2$.

Die Bildung letzterer beiden Säuren, sowie die leichte Umwandlung in Para-Cymol weist mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass die Terpene der Gruppe der aromatischen Verbindungen angehören, und zwar in naher Beziehung zum Para-Cymol stehen. Vielleicht sind sie als Dihydrüre dieser Verbindung aufzufassen:

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases} \qquad C^6H^6\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$$

Para-Cymol Terpen,

wenigstens kommt letztere Formel dem wichtigsten und am genauesten untersuchten Vertreter der Terpene, dem Terpentinöl, zu. Alle übrigen Terpene sind mit Wahrscheinlichkeit als Isomere oder Polymere dieses Kohlenwasserstoffs zu betrachten.

Terpentinöl.

Oleum terebinthinae, Terpentinspiritus.

Mit dem Namen Terpentinöl bezeichnet man einige ätherische Oele von der Formel $C^{10}H^{16}$, welche durch Destillation des Harzsaftes (Terpentins) der den Familien der Abietineen und Cupressineen angehörenden Nadelhölzer gewonnen werden. Dasselbe findet sich in jenen Bäumen in grösserer oder geringerer Menge in besonderen Oel- oder Harzgängen aufgespeichert, aus denen es gemengt mit Harz als sogenannter Terpentin ausfliesst, wenn man die betreffenden Stämme bis in die äusseren Schichten des Holzes ritzt oder anbohrt.

Die grösste Menge des im Handel befindlichen Terpentinöls wird in Nordamerika durch Destillation des Terpentins von *Pinus australis s. P. palustris* und *P. taeda* gewonnen, und zwar wird letzterer zu diesem Zwecke, meist ohne Zusatz von Wasser, in kupfernen Blasen so lange direct erhitzt, als noch Oel übergeht. Der hierbei verbleibende Destillationsrückstand wird als Colophonium in den Handel gebracht (s. dort). Sehr beträchtliche Mengen von Terpentinöl werden auch in Westfrankreich durch Destillation des Terpentins von *Pinus pinaster s. maritima*,

gewöhnlich unter Mitwirkung von Wasserdampf, welchen man in die geschmolzene Masse eintreten lässt, gewonnen. Geringere Mengen von Terpentinöl werden in Russland, Polen und Schweden aus dem Terpentin von *Pinus silvestris*, *Picea vulgaris* und *Pinus vulgaris*, in Oesterreich aus dem Terpentin von *Pinus laricio*, sowie in Südtirol aus dem Terpentin von *Pinus larix* dargestellt. Das sogenannte englische Terpentinöl wird meist aus amerikanischem Terpentin destillirt; das sogenannte deutsche Terpentinöl (Kienöl) gewöhnlich aus Russland importirt.

Die überwiegende Hauptmenge der Terpentinöle besteht aus Kohlenwasserstoffen der Formel $C^{10}H^{16}$, denen bisweilen kleine Mengen sauerstoffhaltiger Bestandtheile beigemengt sind. Die aus verschiedenen Nadelhölzern gewonnenen Terpentinöle zeigen in den specifischen Gewichten und in den Siedepunkten kleine Verschiedenheiten. Grössere Verschiedenheiten treten dagegen in dem Geruche und in dem Rotationsvermögen auf. Während die meisten Terpentinöle, z. B. das französische, das deutsche und das venetianische, den polarisirten Lichtstrahl mehr oder minder stark nach links ablenken, ist das englische und amerikanische Terpentinöl rechtsdrehend.

Um das Terpentinöl von harzartigen Beimengungen und von Spuren Ameisensäure, Essigsäure etc. zu befreien, mischt man es mit der sechsfachen Menge Wasser, sowie mit etwas Kalkmilch, und unterwirft es alsdann der directen Destillation. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel ist mittelst einer Florentiner Flasche zu sammeln, nach der Klärung zu filtriren und alsdann in wohl verschlossenen Flaschen, geschützt vor Licht, aufzubewahren. *Oleum therebinthinae rectificatum* —. Das derartig gereinigte, linksdrehende französische Terpentinöl wird auch als Terebenten, das rechtsdrehende als Australen bezeichnet.

Eigenschaften. Das Terpentinöl ist im frisch rectificirten Zustande eine neutrale leicht bewegliche, farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche gegen 160° C. siedet. Sein specifisches Gewicht schwankt je nach der Sorte bei 15° C. zwischen 0,860 und 0,870. Seine Dampfdichte wurde als 4,69 ermittelt. In Wasser ist es kaum löslich; an Alkohol von 90 bis 91 Proc. erfordert es 8 bis 10 Thle. zur vollständigen Lösung. Mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen mischt es sich in jedem Mengenverhältnisse. Schwefel, Phosphor, Kautschuk und besonders Harze werden von dem Terpentinöl in reichlicher Menge gelöst. Das Rotationsvermögen ist je nach der Sorte ein verschiedenes (vergl. oben).

Bei längerer Aufbewahrung an Luft und Licht erleidet das Terpentinöl wesentliche Veränderungen. In Folge einer Aufnahme von Sauerstoff färbt es sich allmälig gelblich, verliert seine Dünnflüssigkeit, nimmt saure Reaction und bisweilen auch einen anderen Geruch an. Auch der Siedepunkt, das specifische Gewicht, das Drehungsvermögen, sowie auch

die Löslichkeitsverhältnisse erleiden hierbei eine Veränderung. Ein derartig verändertes, verharztes Terpentinöl enthält ausser kleinen Mengen von Ameisensäure und Essigsäure, etwas Cymol: $C^{14}H^{10}$, und grössere oder geringere Mengen harzartiger Substanzen. Bei der Verharzung absorbirt das Terpentinöl, ebenso wie auch die anderen Terpene, Sauerstoff und ruft alsdann die für das Ozon charakteristischen Erscheinungen hervor, wenn es mit leicht oxydirbaren Körpern in Berührung gebracht wird — ozonisirtes Terpentinöl —.

Schwefelsäure verändert das Terpentinöl je nach der Concentration und je nach den obwaltenden Bedingungen in verschiedener Weise, indem sie die Bildung dickflüssiger, polymerer Terpene: $(C^{10}H^{16})^n$, von optisch inactivem Tereben: $C^{10}H^{16}$, von Terpilen: $C^{10}H^{16}$, von Cymol: $C^{10}H^{14}$, von paraffinartigen Körpern etc. veranlasst.

Das Tereben: $C^{10}H^{16}$ (inactives Camphen), bildet im reinen Zustande eine optisch inactive, weisse, krystallinische Masse, welche gegen 50° C. schmilzt und gegen 160° C. siedet. Mit trocknem Chlorwasserstoff vereinigt sich das Tereben zu einer krystallinischen Verbindung, $C^{10}H^{16} + HCl$, welche durch Sublimation in trocknem Chlorwasserstoffgase in farblose, federartige Krystalle verwandelt werden kann. Dieses Terebenchlorhydrat ist eine sehr unbeständige Verbindung, die langsam schon bei der Aufbewahrung, rascher beim Uebergiessen mit kaltem Wasser oder Alkohol in optisch inactives Camphen (s. unten) und Chlorwasserstoff zerfällt. Jenes optisch inactive Camphen ist vielleicht identisch mit dem Tereben. Das Terpilen: $C^{10}H^{16}$ (Terpinylen) ist eine farblose, optisch inactive, bei 176 bis 178° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,8526 bei 15° C.

Zur Darstellung des Terebens, welches zeitweilig als Wundverbandmittel und zum Ozonisiren der Luft beschränkte Anwendung gefunden hat, fügt man zu 1 Liter französischen Terpentinöls auf einmal 10 ccm englischer Schwefelsäure und schüttelt die Masse tüchtig durch. Ist nach öfterem Durchschütteln die Temperatur der Mischung auf 70° C. gesunken, so fügt man von Neuem 10 ccm Säure zu, schüttelt die Masse häufig um und fügt, sobald die Temperatur wieder auf 70° C. herabgesunken ist, abermals 10 ccm Säure zu. In gleicher Weise ist hierauf der Mischung noch ein viertes und fünftes Mal 10 ccm Schwefelsäure zuzusetzen. Um das Terpentinöl in möglichst innige Berührung mit der Säure zu bringen, ist ein häufiges Umschütteln der auf 120 bis 130° C., wenn nicht noch höher sich von selbst erhitzenden Masse erforderlich. Nach 24-stündigem Kochen giesst man das Oel von der Schwefelsäure ab, wäscht es mit etwas Natronlauge und unterwirft es alsdann derartig mit Wasserdämpfen der Destillation, dass man es in einer Retorte erwärmt und hierauf einen kräftigen Dampfstrom so lange hindurchleitet, als noch Rohtereben übergeht. Sollte das auf diese Weise gewonnene Rohtereben noch nicht vollständig optisch inactiv sein, so muss dasselbe von Neuem mit Schwefelsäure geschüttelt (auf 1 Liter Rohtereben 20 ccm Säure) und alsdann abermals, wie oben erörtert, destillirt werden. Aus dem schliesslich gewonnenen optisch inactiven Producte ist das Tereben durch oft wiederholte fractionirte Destillation abzuscheiden (Siedepunkt gegen 160° C.). Die über 160° C. sieden-

den Antheile des Rohterebens bestehen aus einem Gemische von Tereben (Siedepunkt 160° C.), Terpilen (Siedepunkt 176 bis 178° C.) und Cymol (Siedepunkt 175° C.), sowie einer geringen Menge eines paraffinartigen Kohlenwasserstoffs $C^{10}H^{20}$. Das nach dem Abdestilliren des Rohterebens mittelst eines Dampfstromes zurückbleibende dickflüssige Liquidum, das sogenannte Rohcolophen, enthält zum Theil noch dieselben Verbindungen wie das Rohtereben, gemengt jedoch mit polymeren hochsiedenden Terebenen: $(C^{10}H^{16})^n$ (Ditereben, Tetratereben, Colophen etc.), inactivem Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und anderen nicht näher bekannten Körpern.

Wird das Terpentinöl mit Schwefelsäure geschüttelt, welche zuvor mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, so findet bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Einwirkung statt, sondern erst bei 80° C. wird es unter Bildung von Terpilen allmälig seiner optischen Activität beraubt.

Von rauchender und von concentrirter Salpetersäure wird das Terpentinöl mit solcher Heftigkeit angegriffen, dass es sich entzündet. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure werden zahlreiche Producte gebildet, wie z. B. Cyanwasserstoff, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Terpenylsäure (s. S. 394), Terebinsäure (s. S. 394), Toluylsäure (s. S. 740), Terephtalsäure (s. S. 741) etc. Die Terpenylsäure wird in besonders reichlicher Menge gebildet, wenn das Terpentinöl mittelst dichromsauren Kaliums und Schwefelsäure der Oxydation unterworfen wird (s. S. 394).

Mit Chlorwasserstoff vereinigt sich das Terpentinöl zu den Verbindungen $C^{10}H^{16} + HCl$ und $C^{10}H^{16} + 2HCl$. Das Chlorhydrat $C^{10}H^{16} + HCl$ (Terpentinölmonochlorhydrat, salzsaures Terpentinöl, künstlicher Campher) wird gebildet beim Einleiten von Chlorwasserstoff in abgekühltes Terpentinöl bis zur vollständigen Sättigung. Kühlt man alsdann die Masse unter 0° ab, so scheidet sich das feste Chlorhydrat als eine krystallinische Masse aus, welche nach dem Abtropfen und Auspressen durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol oder durch Sublimation leicht gereinigt werden kann. Die von den Krystallen des Terpentinölmonochlorhydrats getrennte Flüssigkeit besitzt ebenfalls die Zusammensetzung $C^{10}H^{16} + HCl$. Das Terpentinölmonochlorhydrat bildet farblose, sublimirbare, nadelförmige Krystalle von campherartigem Geruche. Je nach der Abstammung des zur Darstellung angewendeten Terpentinöls schwankt der Schmelzpunkt (zwischen 115 und 125° C.) und das optische Drehungsvermögen jener Krystalle. In Alkohol sind dieselben leicht löslich (1 : 3), nicht dagegen in Wasser.

Das Terpentinöldichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2HCl$, entsteht, wenn Chlorwasserstoff unter Vermeidung von Erwärmung in alkoholische Terpentinöllösung bis zur Sättigung eingeleitet wird. Setzt man hierauf die dunkelgefärbte Flüssigkeit einige Zeit der Luft aus, so scheidet sich das Dichlorhydrat krystallinisch ab. Es bildet farblose, in Alkohol leicht lösliche, bei 48° C. schmelzende Krystalle, deren alkoholische Lösung optisch inactiv ist. Beim Erhitzen wird die Verbindung in Chlorwasser-

stoff und Terpilen (s. oben) vom Siedepunkt 174 bis 178° C. gespalten. Durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder durch Destillation über Aetzkalk werden die Chlorhydrate des Terpentinöls in Kohlenwasserstoffe der Formel $C^{10}H^{16}$ zurückverwandelt. Letztere Verbindungen, welche sowohl von dem Terpentinöl, als auch von dem Terpilen in dem Geruche und auch in einigen anderen Eigenschaften etwas abweichen, sind zum Theil vielleicht identisch mit den Camphenen verschiedenen Ursprungs. Diese Camphene: $C^{10}H^{16}$, entstehen beim Erhitzen der festen Halogenwasserstoffverbindungen des Terpentinöls mit gewissen organischen Salzen, wie z. B. mit stearinsaurem Kalium oder mit getrockneter Seife auf 200 bis 220° C. Sie bilden feste, krystallinische, bei 45 bis 48° C. schmelzende und gegen 160° C. siedende Massen, welche sich mit Chlorwasserstoff wieder zu krystallisirbaren Verbindungen $C^{10}H^{16} + HCl$ vereinigen, aus denen durch Behandlung mit Basen oder Salzen Camphen regenerirt wird. Die aus den verschiedenen Terpentinölsorten gewonnenen Camphene zeigen einige Verschiedenheiten, besonders in dem Verhalten gegen das polarisirte Licht: das aus englischem und amerikanischem Terpentinöl gewonnene Camphen, das Austracamphen, ist rechtsdrehend, das aus französischem Terpentinöl gewonnene, das Teracamphen, dagegen linksdrehend.

Die Bromwasserstoffverbindung des Terpentinöls $C^{10}H^{16} + HBr$ ist der des Chlorwasserstoffs sehr ähnlich, die Jodwasserstoffverbindung ist dagegen eine wenig beständige Flüssigkeit. Chlor wird von dem Terpentinöl unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, Bildung von Chlorwasserstoff sowie von Chlorsubstitutionsproducten in reichlicher Menge absorbirt. In feiner Vertheilung wird das Terpentinöl besonders durch überschüssiges Chlor, unter Entzündung und Abspaltung von Kohlenstoff zerlegt. Brom verbindet sich bei niedriger Temperatur (— 20° C.) mit Terpentinöl zu einem flüssigen Dibromide: $C^{10}H^{16}Br^2$. Dieselbe Verbindung wird auch gebildet bei der Einwirkung von Brom auf Terpin (s. unten). Bei der Destillation, namentlich nach Zusatz von alkoholischer Kalilösung oder von Anilin, geht das Terpentinöldibromid in Cymol: $C^{10}H^{14}$, über:

$$C^{10}H^{16}Br^2 = 2HBr + C^{10}H^{14}$$

Trägt man in Terpentinöl allmälig gepulvertes Jod ein, so findet unter Entwickelung von Jodwasserstoff und von Joddampf eine lebhafte Einwirkung — Fulmination — statt. Erhitzt man die Masse nach beendeter heftiger Einwirkung längere Zeit am Rückflusskühler, so werden reichliche Mengen von Cymol: $C^{10}H^{14}$, gebildet:

$$C^{10}H^{16} + 2J = C^{10}H^{14} = 2HJ$$

Gleichzeitig werden zwei paraffinartige Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{20}$ gebildet, von denen der eine bei 160° C., der andere bei 170° C. siedet. Dieselben Kohlenwasserstoffe entstehen auch beim Erhitzen von Terpen-

tinöl mit Jodphosphonium: PH^4J, bezüglich mit Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperaturen.

Bleibt das Terpentinöl längere Zeit, namentlich in der Wärme, mit Wasser in Berührung, so bildet sich allmälig ein krystallinisches Hydrat: $C^{10}H^{16} + 3H^2O$, Terpinhydrat genannt. Letztere Verbindung wird leicht in reichlicher Menge erhalten, wenn man ein Gemisch aus 8 Thln. Terpentinöl, 2 Thln. Salpetersäure (1,18 specif. Gewicht) und 2 Thln. Alkohol in einem flachen Gefässe längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen lässt. Das Terpinhydrat bildet grosse, farblose, geruchlose, schwach aromatisch schmeckende, stark glänzende, rhombische Krystalle, welche aus Alkohol, Aether, heissem Wasser und heissem Eisessig umkrystallisirt werden können. Durch längeres Aufbewahren im Exsiccator oder schneller durch Trocknen bei 100° verliert das Terpinhydrat ein Molecül Wasser und geht in das bei 103° C. schmelzende, bei höherer Temperatur ohne Zersetzung in feinen Nadeln sublimirende Terpin: $C^{10}H^{16} + 2H^2O$ oder $C^6H^8(OH)^2\begin{cases}C\,H^3\\C^3H^7\end{cases}$, über. Wird das Terpin in wässeriger Lösung längere Zeit mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt, so wird es in das wohlriechende, flüssige Terpinol: $(C^{10}H^{16})^2 + H^2O$, verwandelt, welches bei 168° C. siedet. Dieselbe Verbindung wird gebildet beim Kochen von Terpentinöldichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2HCl$, mit Wasser oder mit alkoholischer Kalilösung. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff geht das Terpinol wieder in Terpentinöldichlorhydrat über.

Leitet man Terpentinöl durch eine glühende Röhre, so wird dasselbe unter Abscheidung von viel Kohle und starker Wasserstoffentwickelung in verschiedene Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol (1, 3), Naphtalin, Phenanthren, Anthracen, Methylanthracen verwandelt. Beim Erhitzen auf 250 bis 300° C. in geschlossenen Gefässen verwandelt sich das Terpentinöl in isomere und polymere Verbindungen (Isoterebenten, Tetraterebenten etc.).

Anwendung. Das Terpentinöl dient zur Herstellung von Lacken und Firnissen, zum Verdünnen der Oelfarben, sowie als innerliches und äusserliches Arzneimittel.

Prüfung. Da das Terpentinöl das billigste aller ätherischen Oele ist, so ist eine Verfälschung mit anderen ätherischen Oelen wohl ausgeschlossen. Auch andere Beimengungen, wie z. B. Petroleumbenzin, würden das specifische Gewicht, den Siedepunkt, den Geruch und die sonstigen Eigenschaften desselben mehr oder minder modificiren. Es bilde eine wasserhelle, leicht bewegliche, farblose, neutrale Flüssigkeit von charakteristischem, nicht unangenehm, an Kienöl erinnerndem Geruche. In dünner Schicht in einem Schälchen auf dem Wasserbade erhitzt, hinterlasse es keinen oder doch nur einen sehr geringen harzartigen Rückstand. Auf verdünnte Indigolösung, und auf Lackmuslösung wirke es nicht verändernd ein, ebensowenig verursache es eine Blaufärbung des damit geschüttelten Jodkaliumstärkekleisters. Längere Zeit aufbewahrtes,

ozonisirtes Terpentinöl zeigt letzteres Verhalten in mehr oder minder starkem Maasse.

Das sogenannte Kienöl oder das russische oder schwedische Terpentinöl (*Oleum pini*), welches durch Destillation des frischen Harzes von *Pinus silvestris* und *P. Ledebourii* gewonnen wird, besitzt eine gelbliche Farbe und einen unangenehmen, kienartigen Geruch. Es enthält neben hochsiedenden Kohlenwasserstoffen zwei rechtsdrehende Terpene, von denen das eine bei 156 bis 157° C. (Australen), das andere bei 173 bis 175° C. (Sylvestren) siedet.

Das Krummholzöl (Latschenöl, Reichenhaller Oel, *Oleum templinum*) wird aus den Nadeln und den jungen Sprossen der Zwergkiefer, *Pinus pumilio*, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Es bildet ein farbloses oder grünlich-gelb gefärbtes, angenehm balsamisch riechendes Oel von 0,85 specif. Gewicht. Es besteht aus einem Gemische von schwach linksdrehenden Terpenen, von denen das eine bei 156 bis 160° C., das andere bei 171 bis 176° C., ein drittes, angenehm riechendes über 250° C. siedet. Durch directe Destillation geht der angenehme Geruch des Oeles verloren.

Dem *Oleum templinum* ist in dem Geruche und in der Zusammensetzung das Kiefernnadelöl (Waldwollöl, Fichtennadelöl, *Oleum foliorum pini*, *Oleum lanae pini*) sehr ähnlich. Dasselbe wird durch Destillation der Nadeln von *Pinus silvestris*, meist als Nebenproduct bei der Bereitung des sogenannten Waldwollextractes, gewonnen. Es ist eine gelblichgrüne, angenehm riechende Flüssigkeit von der procentischen Zusammensetzung des Terpentinöls. Dem Krummholz- und dem Kiefernnadelöle ähnelt auch das durch Destillation der Fruchtzapfen von *Pinus abies*, *P. picea* etc. dargestellte Tannenzapfenöl.

Citronenöl.

Limonenöl, *Oleum citri*, *Oleum de cedro*, *Oleum Limonis*.

Dieses Oel ist in der äusseren Schale der Früchte von *Citrus Limonum* und von *Citrus medica* enthalten und wird daraus, besonders in Messina, Palermo und Nizza, auf mechanischem Wege, durch Zerreissen der Zellen und nachheriges Auspressen erhalten. Durch Destillation der zerkleinerten Fruchtschalen mit Wasserdämpfen wird ein Oel mit weit weniger feinem Aroma gewonnen als bei dem unmittelbaren mechanischen Sammeln aus den Oelbehältern. Das durch Auspressen erhaltene Citronenöl bildet nach dem Absetzen und Filtriren ein klares, dünnflüssiges, neutral reagirendes, blassgelbes Liquidum von angenehmem Geruche und brennendem Citronengeschmacke. Das durch Destillation gewonnene Oel ist farblos und von weniger angenehmem Geruche und Geschmacke. Das specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,84 bis 0,86. Bei längerer Aufbewahrung,

besonders bei Zutritt der Luft, nimmt es eine dunkelgelbe Farbe und eine saure Reaction an, gleichzeitig wird es dickflüssiger und zeigt dann ein specif. Gewicht von 0,88. Das Citronenöl besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen. Den polarisirten Lichtstrahl lenkt es stark nach rechts ab. In Wasser ist es nur wenig löslich, dagegen mischt es sich in jedem Mengenverhältnisse mit absolutem Alkohol, mit Aether, mit Schwefelkohlenstoff, mit Petroleumäther und mit fetten und ätherischen Oelen. An Alkohol von 95 bis 96 Vol.-Proc. erfordert es 2 Thle., an Alkohol von 90 bis 91 Vol.-Proc. etwa 10 Thle. zur Lösung. Diese Lösungen sind meist durch eine geringe Menge schleimartiger Substanzen getrübt. Letztere scheiden sich gewöhnlich bei längerer Aufbewahrung in Gestalt eines schmierigen Bodensatzes aus dem Citronenöle ab.

Das Citronenöl besteht im Wesentlichen aus einem Gemische mehrerer Terpene von verschiedenem Rotationsvermögen und von verschiedener Flüchtigkeit. Wird es der directen Destillation unterworfen, so geht die Hauptmenge zwischen 160 bis 180° C. über, während eine geringe Menge eines nicht flüchtigen, beim Erkalten mehr oder minder krystallinisch erstarrenden Rückstandes verbleibt. Das Destillat besteht im Wesentlichen aus einem bei 176° C. siedenden Terpen der Formel $C^{10}H^{16}$, dem Citren, dem eine geringe Menge einer sauerstoffhaltigen Verbindung $C^{10}H^{18}O$ beigemengt ist. Bei längerer Aufbewahrung scheidet sich aus dem Citronenöle ein Stearopten als amorphe Masse, bisweilen auch in Form von farblosen, säulenförmigen Krystallen ab. Letztere Verbindung (**Citropten, Citronencampher, Citronenölcampher**), welche auch zurückbleibt bei der directen Destillation des Citronenöls, ist vielleicht identisch mit dem Stearopten des Bergamottöles, dem Bergapten: $C^9H^6O^3$.

Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, Chlor, Brom und Jod wirken auf Citronenöl in derselben Weise und unter Bildung derselben Zersetzungsproducte ein, wie auf das Terpentinöl. Mit Chlorwasserstoff vereinigt sich das Citren $C^{10}H^{16}$ zu einer festen, krystallisirbaren, bei 44° C. schmelzenden Verbindung $C^{10}H^{16} + 2\,HCl$ und einem flüssigen Oel der gleichen Zusammensetzung. Beide Verbindungen entstehen beim Einleiten von troknem Chlorwasserstoffgase in stark abgekühltes Citronenöl. Wird das Citrendichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2\,HCl$, über Aetzkalk destillirt, so geht es in ein optisch inactives, bei 165° C. siedendes Citren von gewürzhaftem Geruche (specif. Gew. 0,85) über. Auch mit Wasser verbindet sich das Citronenöl, entsprechend dem Terpentinöle (s. S. 818), zu einem krystallisirbaren Hydrate $C^{10}H^{16} + 2\,H^2O$, welches isomer, vielleicht auch identisch mit dem Terpin ist.

Anwendung. Das Citronenöl findet zu Parfümeriezwecken, sowie zum Aromatisiren von Speisen, Zucker, Backwaaren, Liqueuren etc. Verwendung.

Prüfung. Für die Beurtheilung der Reinheit und des Werthes des Citronenöls ist ausser dem Aeusseren (vollkommene Klarheit, blassgelbe Farbe),

dem specif. Gewichte und den Löslichkeitsverhältnissen, besonders der Geruch und der Geschmack von Wichtigkeit. Das Citronenöl wird besonders mit destillirtem Citronenöle, Apfelsinenöle, auch wohl mit Terpentinöl verfälscht. Eine derartige Verfälschung ist meist nur durch Vergleich des Geruches und Geschmackes (s. S. 810) mit dem eines notorisch ächten, gleichaltrigen Citronenöles zu ermitteln Ein mit Terpentinöl versetztes Citronenöl zeigt ein etwas höheres specif. Gewicht und ein von dem ächten Oele verschiedenes Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl. Nach Biot beträgt für gepresstes Citronenöl $\alpha(D) = +80,5^0$, für französisches Terpentinöl $-39,9^0$; nach Tilden lenkt destillirtes Citronenöl im Wild'schen Polaristrobometer bei einer Röhrenlänge von 10 cm (Natriumlicht) den polarisirten Lichstrahl um + 58,34 bis + 59,16° ab. Ein Vergleich mit notorisch ächtem Citronenöle dürfte auch bezüglich des Rotationsvermögens den sichersten Anhalt bieten. Erhitzt man reines Citronenöl in einem geschlossenen Gefässe auf etwa 300° C., so findet keine wesentliche Veränderung des optischen Verhaltens statt, wogegen das Rotationsvermögen des Terpentinöls hierdurch stark vermindert wird. Wäre daher das zu prüfende Citronenöl mit linksdrehendem Terpentinöle versetzt gewesen, so müsste nach dem Erhitzen das Rotationsvermögen stärker geworden sein, wäre dagegen rechtsdrehendes Terpentinöl zur Verfälschung verwendet, so müsste nach dem Erhitzen eine Verminderung des Rotationsvermögens zu constatiren sein.

Beim Zusammenbringen mit gepulvertem Jod fulminirt ächtes gepresstes Citronenöl mit Lebhaftigkeit, während das destillirte Citronenöl bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Reaction zeigt. Concentrirte Schwefelsäure färbt das gepresste Citronenöl sofort rothbraun, wogegen das destillirte Oel unter den gleichen Bedingungen in weit geringerem Maasse eine Färbung erleidet.

Das aus der Schale von *Citrus Limetta* dargestellte ätherische Oel besitzt bei 15,5° C. ein specif. Gewicht von 0,90516. Von dem ächten Citronenöle unterscheidet es sich ferner durch den Geruch und sein starkes Drehungsvermögen nach links. Es besteht zu $\frac{2}{3}$ aus Terpenen, welche unter 186° C. sieden. Durch wiederholte fractionirte Destillation lässt sich aus diesem Antheile ein bei 176° C. siedendes Terpen $C^{10}H^{16}$ isoliren. Der über 186° C. siedende Theil des Oeles verbleibt in der Retorte als ein harziger Syrup, aus dem sich nach langer Zeit farblose Blättchen einer bei 162° C. schmelzenden Verbindung $C^{24}H^{28}O^5$ ausscheiden.

Bergamottöl.

Oleum Bergamottae.

Das als Bergamottöl bezeichnete ätherische Oel ist in der Fruchtschale von *Citrus Bergamia Risso*, einer Varietät von *Citrus vulgaris* enthalten. Es wird daraus in Reggio und in der Umgegend von Palermo durch Auspressen der Schalen oder durch mechanisches Zerreissen der an der Oberfläche derselben befindlichen Oeldrüsen gewonnen. 100 Früchte geben 70 bis 90 g Oel.

Das Bergamottöl ist ein dünnflüssiges, durch einen geringen Gehalt an Chlorophyll grünlich-gelb bis grün gefärbtes Oel von sehr angenehmem Geruche und bitterlich-aromatischem Geschmacke. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,86 und 0,88. Im frisch bereiteten Zustande besitzt es neutrale Reaction; nach längerer Aufbewahrung

reagirt es jedoch in Folge eines geringen Gehaltes an Essigsäure schwach sauer. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch das Bergamottöl nach rechts abgelenkt ($\alpha_{[D]}$ nach Biot = + 29,3°). In Alkohol löst es sich reichlicher als die grosse Mehrzahl der ätherischen Oele der Aurantiaceen. Sowohl mit absolutem Alkohol, als auch mit Alkohol von 90 bis 91 Proc. mischt es sich in jedem Mengenverhältnisse. In Wasser ist es nur wenig löslich.

Das Bergamottöl besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge von Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$, welche sich durch verschiedenen Siedepunkt und durch verschieden starkes Rotationsvermögen von einander unterscheiden. Gleichzeitig enthält es wechselnde Mengen sauerstoffhaltiger Bestandtheile. Der Destillation unterworfen, beginnt es gegen 170° C. zu sieden, jedoch steigt der Siedepunkt allmälig bis gegen 200° C. Innerhalb dieser Temperaturintervalle geht die Hauptmenge des Oeles als ein farbloses Liquidum von weniger angenehmem Geruche als das Rohöl über. Die ersten Antheile des Destillates zeigen das stärkste Rotationsvermögen, so dass die über 200° C. übergehenden Fractionen nur noch schwach rechtsdrehend, die gegen 300° C. siedenden sogar schwach linksdrehend auf den polarisirten Lichtstrahl einwirken. Eine ähnliche Erscheinung zeigt sich bei der Destillation des Bergamottöles mit Wasserdämpfen. Bei längerer Aufbewahrung scheidet sich aus dem Bergamottöle ein schmierig-gelblicher Absatz aus, aus welchem durch Waschen mit Petroleumäther und Umkrystallisiren des hierbei verbleibenden Rückstandes aus Alkohol von 90 Proc. farblose, sublimirbare, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose Krystalle von Bergamottölstearopten (Bergapten, Bergamottcampher) erhalten werden können. Die Zusammensetzung dieser bei 180° C. schmelzenden Krystalle soll der Formel $C^9H^6O^3$ oder $C^{11}H^{10}O^4$ entsprechen (?).

Chlorwasserstoff wird von dem Bergamottöle in reichlicher Menge absorbirt unter Bildung eines flüssigen Chlorhydrats. Mit Wasser vereinigt es sich zu einem krystallisirbaren Hydrate $C^{10}H^{16} + 2 H^2O$, wenn ein Gemenge aus 4 Thln. Bergamottöl, 3 Thln. Alkohol und 1 Thle. Salpetersäure längere Zeit sich selbst überlassen wird. Letzteres Hydrat scheint mit der entsprechenden Verbindung des Terpentinöls identisch zu sein.

Anwendung. Das Bergamottöl findet nur sehr selten eine arzneiliche Anwendung, um so ausgedehnter ist jedoch sein Gebrauch zu cosmetischen Zwecken.

Prüfung. Das Bergamottöl wird nicht selten mit Pommeranzenschalen- und Apfelsinenschalenöl, sowie den Oelen anderer Aurantiaceenfrüchte (z. B. von *Citrus Limetta*), auch wohl mit Terpentinöl verfälscht. Derartige Zusätze vermindern bei einigermaassen beträchtlicher Menge den Wohlgeruch, vermindern die Löslichkeit in Alkohol und ändern auch das specifische Gewicht (s. oben).

Das zu prüfende Oel sei klar, dünnflüssig, von neutraler Reaction und von gelblich-grüner oder grüner Farbe. 10 Tropfen desselben mit 1 Tropfen Alkohol von 90 Proc. versetzt, liefern eine vollkommen klare Mischung; dieselbe werde auch nicht getrübt durch weiteren tropfenweisen Alkoholzusatz.

Ueber die Prüfung des Geruchs s. unter Citronenöl; über die Prüfung im Allgemeinen s. S. 810 u. f., über den Nachweis des Kupfers s. unter *Oleum Cajeputi*.

Das Bergamottöl werde geschützt vor Licht in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Pommeranzenschalenöl.

Oleum Aurantii amari, *Oleum corticis Aurantii.*

Das Pommeranzenschalenöl wird ähnlich wie das Citronen- und das Bergamottöl durch Auspressen der Schalen des bitterfrüchtigen Pommeranzenbaumes, *Citrus vulgaris* oder *C. Bigaradia*, in einer Menge von 2 bis 3 Proc. gewonnen. Am geschätztesten ist das in Frankreich unter dem Namen „*Essence de Bigarade*“ gewonnene Oel. Von geringerem Werthe ist das aus den frischen oder getrockneten Pommeranzenschalen durch Destillation mit Wasserdämpfen dargestellte ätherische Oel.

Das Pommeranzenschalenöl bildet ein gelblich-grünliches, dünnflüssiges, stark rechtsdrehendes Liquidum von angenehmem Geruche und bitterem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,850 bis 0,860. Es löst sich in etwa 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Pommeranzenschalenöl besteht im Wesentlichen aus einem bei 178° C. siedenden Terpen der Formel $C^{10}H^{16}$, welches sich mit Chlorwasserstoff zu einem krystallisirbaren Dichlorhydrat $C^{10}H^{16} + 2HCl$ verbindet.

Das Pommeranzenschalenöl dient besonders zur Herstellung von Liqueuren und als Zusatz zu Parfümerien. Der Werth desselben wird im Wesentlichen nach dem Geruche und dem Geschmacke bemessen.

Apfelsinenschalenöl, *Oleum Aurantiorum dulcium*, *Oleum Portugal*, wird entsprechend dem Pommeranzenschalenöle aus den Schalen der Apfelsinen, der Früchte von *Citrus Aurantium*, dargestellt. Es ist ein blassgelbes, dünnflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum, von apfelsinenartigem Geruche und brennendem, nicht bitterem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,860 bis 0,870. Es löst sich in etwa 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Apfelsinenöl besteht im Wesentlichen aus einem bei 175 bis 179° C. siedenden Terpen und geringen Mengen harzartiger Substanzen. Es dient zu den gleichen Zwecken wie das Pommeranzenschalenöl.

Pommeranzenblüthenöl.

Orangenblüthenöl, Neroliöl, *Oleum florum Aurantii*, *Oleum Neroli.*

Die frischen Blüthen von *Citrus vulgaris* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 0,01 bis 0,015 Proc. eines überaus wohlriechenden

Oeles — *Oleum Neroli genuinum*, *Neroli pétales* —. Die Blüthen von *Citrus Aurantium* und verwandter Arten liefern ein sehr ähnliches Oel — *Neroli Bigarade* —. Wegen seines hohen Preises kommt das Neroliöl häufig vermischt mit dem ätherischen Oele der Blätter und der Früchte von *Citrus vulgaris*, der sogenannten *Essence de petit grain*, auch wohl mit Bergamottöl, Pommeranzenschalenöl etc. im Handel vor. Die Darstellung des Neroliöls geschieht besonders in Grasse, Cannes und Nizza. Das frisch bereitete Neroliöl ist ein farbloses, bei der Aufbewahrung gelb, röthlichgelb oder bräunlich werdendes, dünnflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von sehr angenehmem Orangeblüthengeruch und gewürzhaftem, etwas bitterem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,860 bis 0,880. Es löst sich in 1 bis 2 Thln. Alkohol von 90 Proc.; ein weiterer Alkoholzusatz verursacht in Folge einer Ausscheidung von Stearopten eine Trübung. Ueberschichtet man das ächte Neroliöl mit gleichviel Weingeist und neigt das Glas langsam hin und her, so zeigt es schön violette Fluorescenz. Das Neroliöl besteht im Wesentlichen aus Terpenen $C^{10}H^{16}$, welche zwischen 185 und 195° C. überdestilliren; ausserdem enthält es noch etwa 1 Proc. eines geruchlosen, farblosen, in Alkohol schwer löslichen, bei 55° C. schmelzenden Stearoptens — Nerolicampher, *Aurade* —, welches nach der Formel C^nH^{2n} zusammengesetzt zu sein scheint.

Das Neroliöl dient besonders zur Herstellung von Parfüms. Der Werth desselben wird nach dem Geruche bemessen. Es löse sich in 1 bis 2 Thln. Alkohol von 90 Proc.

Das bei der Darstellung des Neroliöles als Nebenproduct resultirende Orangenblüthenwasser, *Aqua florum Aurantii*, bildet ebenfalls Handelsartikel. Dasselbe dient meist zu cosmetischen, seltener zu arzneilichen Zwecken. Es besitze den charakteristischen angenehmen Orangeblüthengeruch, zeige schwach bitterlichen Geschmack, sei nicht schleimig, zeige neutrale oder doch nur sehr schwach saure Reaction und sei frei von Metallen. Auf Zusatz von Salpetersäure nimmt das ächte Orangeblüthwasser eine rothe Färbung an.

Rosmarinöl.

Oleum Rosmarini, *Oleum Rorismarini*, *Oleum Anthos.*

Das Rosmarinöl wird in den südlichen Theilen Europas durch Destillation der frischen Blätter und Blüthen von *Rosmarinus officinalis* dargestellt. Die Ausbeute daran beträgt etwa 1 Proc. Es bildet ein farbloses oder grünlich-gelbes, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem, campherartigem Geruche und gewürzhaftem, bitterem Geschmacke. Im frisch bereiteten Zustande reagirt es neutral, wogegen älteres Oel gewöhnlich schwach saure Reaction besitzt. Sein specif. Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,885 und 0,895. Der polarisirte Lichtstrahl wird von dem Rosmarinöl nach links abgelenkt. Mit Alkohol von 90 Proc. mischt es sich in jedem Verhältnisse. Auch mit einem gleichen Volum Schwefel-

kohlenstoff liefert es eine klare Lösung; ein weiterer Zusatz verursacht eine Trübung. Den Hauptbestandtheil des Rosmarinöls bildet nach Lallemand[1]) ein bei 165 bis 167° C. siedendes, linksdrehendes Terpen $C^{10}H^{16}$. Aus dem zwischen 200 und 220° C. übergehenden, rechtsdrehenden Antheile des Oeles scheidet sich in der Kälte ein Stearopten von der Zusammensetzung $C^{10}H^{16}O$ ab (Rosmarincampher), welches aus einem Gemenge einer rechts- und einer linksdrehenden Modification zu bestehen scheint. Besonders reich an Stearopten ist das spanische Rosmarinöl, welches schon bei starker Abkühlung dasselbe zum Theil ausscheidet. Aus einem Gemisch von Rosmarinöl und sehr verdünnter Salpetersäure scheiden sich allmälig Krystalle aus, welche identisch mit dem Terpin (s. S. 818) zu sein scheinen. Chlorwasserstoff wird von dem Oele in grosser Menge absorbirt, ohne jedoch ein krystallisirbares Chlorhydrat zu bilden. Jod löst sich in dem Rosmarinöle ohne Verpuffung; erst bei reichlichem Jodzusatz findet eine sehr schwache Entwickelung von Dämpfen statt.

Das Rosmarinöl findet als äusserliches Arzneimittel, sowie zu cosmetischen Zwecken Verwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Rosmarinöls ergiebt sich durch den Geruch, sowie durch das Verhalten gegen Alkohol von 90 Proc., gegen Schwefelkohlenstoff und gegen Jod (s. oben).

Lavendelöl.

Oleum Lavandulae.

Das feinste Lavendelöl wird in England durch Destillation der cultivirten Blüthen von *Lavandula vera* mit Wasserdämpfen gewonnen. Ein weniger geschätztes Oel wird in Frankreich, Piemont und in Deutschland aus dem gleichen, meist aber wildwachsenden Materiale bereitet. Noch geringere Sorten werden durch Destillation der blühenden Zweigspitzen oder der gesammten Pflanze erhalten. Die Ausbeute an Lavendelöl beträgt aus den Blüthen 1,5 bis 2 Proc. Das Lavendelöl bildet ein farbloses oder schwach gelbliches, linksdrehendes Liquidum von angenehmem, eigenartigem Geruche und brennend-gewürzhaftem, bitterlichem Geschmacke. Gewöhnlich besitzt es in Folge eines geringen Gehaltes an Essigsäure schwach saure Reaction. Letztere Säure tritt, wie es scheint neben Valeriansäure, auch bei der Destillation der Lavendelblüthen auf, vermuthlich in Folge einer Zersetzung zusammengesetzter, in dem Lavendelöle enthaltener Aether. Das specif. Gewicht desselben

---

[1]) Nach Bruylants enthält das Rosmarinöl 80 Proc. eines zwischen 157 bis 160° C. siedenden Terpens $C^{10}H^{16}$, 4 bis 5 Proc. Borneocampher $C^{10}H^{18}O$, und 6 bis 8 Proc. Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$.

beträgt 0,87 bis 0,89. Mit Alkohol von 90 Proc. ist es in jedem Mengenverhältnisse mischbar.

Das Lavendelöl enthält nach Lallemand[1]) als Hauptbestandtheil einen bei 200 bis 210° C. siedenden Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$, dem wechselnde Mengen eines, wie es scheint mit dem gewöhnlichen Campher identischen Stearoptens $C^{10}H^{16}O$ (Lavendelcampher), beigemischt sind. Der Stearoptengehalt des Lavendelöls ist je nach dem Klima, in welchem die zur Darstellung verwendeten Pflanzen wuchsen, ein sehr verschiedener. Das spanische Lavendelöl z. B. soll bisweilen nahezu zur Hälfte aus Stearopten bestehen. Chlorwasserstoff wird von dem Lavendelöle in grosser Menge absorbirt; eine krystallisirbare Verbindung wird hierbei jedoch nicht gebildet. Jod veranlasst eine heftige Fulmination.

Das Lavendelöl dient wegen seines angenehmen Geruches besonders zu cosmetischen Zwecken.

Prüfung. Zur Verfälschung des Lavendelöles dient besonders das Spiköl und das Terpentinöl. Ersteres giebt sich durch den wenig angenehmen Geruch, letzteres durch die geringere Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (vgl. oben) zu erkennen. Ueber die Prüfung im Allgemeinen s. S. 810 u. f.

Das Lavendelöl ist sorgfältig geschützt vor Luft und Licht aufzubewahren, da es anderenfalls leicht an Wohlgeruch verliert.

Spiköl.

Oleum Spicae.

Das durch Destillation von *Lavandula spica* gewonnene ätherische Oel hat im Geruche eine gewisse Aehnlichkeit mit den geringeren Sorten des Lavendelöles. Es ist ein farbloses oder grünlich-gelbes, schwach rechts- oder auch schwach linksdrehendes, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem, eigenartigem Geruche. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15°C. 0,909. Mit Alkohol von 90 Proc. ist es in jedem Mengenverhältnisse mischbar. In seiner chemischen Zusammensetzung ähnelt es dem Lavendelöl.

Das Spiköl wird in der Thierarzneikunde, sowie zu technischen Zwecken (z. B. in der Porcellanmalerei) angewendet.

Cubebenöl.

Oleum Cubebarum.

Die Früchte von *Piper Cubebarum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 14 Proc. eines farblosen oder blassgrünlich gefärbten, dickflüssigen Oeles. Dasselbe dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15°C. je nach dem Alter der zur Darstellung verwendeten

---

[1]) Nach Bruylants destillirt der grösste Theil des Lavendelöls zwischen 195 und 215° C. über und besteht das Oel im Wesentlichen aus einem Gemische von Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$, und Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$ (65 Proc.), mit einem Terpen $C^{10}H^{16}$ und harzartigen Bestandtheilen (10 Proc.).

Cubeben oder dem Alter des Oeles 0,915 oder 0,929. Es riecht angenehm aromatisch nach Cubeben und hat einen brennenden, gewürzhaften, campherartigen, aber nicht bitteren Geschmack. An Alkohol von 90 Proc. bedarf es 27 Thle. zur Lösung. Das Cubebenöl besteht aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Formel $C^{15}H^{24}$.

Das Oel frischer Cubeben lässt sich durch directe Destillation oder auch durch Destillation mit Wasserdämpfen zerlegen in einen gegen 210°C. siedenden Antheil vom specif. Gewichte 0,915 bei 15°C. und einen gegen 280°C. siedenden Theil vom specif. Gewichte 0,937. In dem Maasse wie die Cubeben älter werden, verschwindet jenes specifisch leichtere Oel und verwandelt sich in ein specifisch schwereres, entsprechend höher siedendes Product, welches sich dann durch Fractionirung kaum mehr in jene beiden Bestandtheile zerlegen lässt, da der Siedepunkt desselben ganz allmälig von 160 bis 280°C. steigt. Mit Chlorwasserstoff verbindet sich das Cubebenöl zu einem festen, in farblosen, bei 118°C. schmelzenden Nadeln krystallisirenden Dichlorhydrat: $C^{15}H^{24} + 2\,HCl$. Aus älterem Cubebenöle scheiden sich bei starker Abkühlung farblose, durchsichtige, bei 65° C. schmelzende Krystalle von C u b e b e n c a m p h e r: $C^{15}H^{24} + H^2O$, ab. Durch Erhitzen auf 200 bis 250° C. im geschlossenen Rohre, sowie durch längere Aufbewahrung über Schwefelsäure wird der Cubebencampher in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{24}$ zerlegt.

Das Cubebenöl findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Seine Reinheit ergiebt sich durch die Dickflüssigkeit und durch das hohe specif. Gewicht.

C o p a i v a b a l s a m ö l.

Oleum balsami Copaivae.

Die Menge ätherischen Oeles, welche im Copaivabalsam enthalten ist, schwankt zwischen 40 und 60 Proc. Dasselbe wird daraus durch Destillation mit Wasserdämpfen, entsprechend dem rectificirten Terpentinöle (s. S. 814), gewonnen. Es bildet ein farbloses oder blassgelbliches, dünnflüssiges, stark linksdrehendes Liquidum von starkem, eigenartigem Geruche und scharfem aromatischem Geschmacke. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,88 und 0,91. In reinem Aether und in Schwefelkohlenstoff löst sich das Copaivaöl in jedem Mengenverhältnisse. An absolutem Alkohol erfordert es $2\frac{1}{2}$ bis 3 Thle., an Alkohol von 90 Proc. 25 Thle. zur vollständigen Lösung.

Das Copaivabalsamöl besteht im Wesentlichen aus einem zwischen 250 und 260° C. siedenden Terpen von der Formel $C^{15}H^{24}$. Mit Chlorwasserstoff vereinigt es sich zu einem krystallisirbaren Chlorhydrat $C^{15}H^{24} + 3\,HCl$, welches durch Lösen in Alkohol und Versetzen der Lösung mit Aether in farblose, geruchlose, bei 77° C. schmelzende Prismen verwandelt werden kann. Einigen Copaivaölen scheint jedoch die Fähigkeit abzugehen, ein derartiges krystallisirbares Chlorhydrat zu liefern. Mit Wasser lässt sich das Copaivaöl nicht zu einem Hydrate vereinigen.

Das aus dem Gurjunbalsam (s. dort) durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnene ätherische Oel hat in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit mit dem Copaivabalsamöle. Sein specif. Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,91 und 0,92. Es besteht im Wesentlichen aus einem stark linksdrehenden, zwischen 250 und 260° C. siedenden Terpen $C^{15}H^{24}$. Mit Chlorwasserstoff und mit Wasser geht das Oel des Gurjunbalsams keine krystallisirbaren Verbindungen ein.

Das Copaivabalsamöl findet beschränkte arzneiliche Anwendung. Die Reinheit ergiebt sich durch das verhältnissmässig hohe specif. Gewicht und die geringe Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (s. oben).

Eucalyptusöl.

Oleum Eucalypti.

Das ätherische Oel von *Eucalyptus globulus* wird in Australien aus den Blättern dieses Baumes durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Es bildet ein blassgelbliches oder fast farbloses, dünnflüssiges, stark aromatisch-campherartig riechendes, rechtsdrehendes Liquidum, welches sich an der Luft nach und nach bräunt und theilweise verharzt. Das specif. Gewicht desselben beträgt bei 12° C. 0,876. Es löst sich etwa in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Eucalyptusöl besteht zu etwa $^9/_{10}$ aus einem bei 172 bis 175° C. siedenden Terpen $C^{10}H^{16}$ (Eucalyptol), dem wechselnde Mengen von Cymol: $C^{10}H^{14}$, beigemengt sind. Ausser diesen Kohlenwasserstoffen enthält dasselbe noch geringe Mengen eines bei 151 bis 152° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, sowie einer öligen, bei 216 bis 218° C. siedenden, in Kalilauge unlöslichen Verbindung der Formel $C^{10}H^{16}O$. Phosphorpentasulfid verwandelt letzteren Körper in Cymol. Das Eucalyptusöl findet als innerliches und äusserliches Arzneimittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Muskatblüthenöl.

Macisöl, *Oleum Macidis.*

Das Muskatblüthenöl wird besonders in Ostindien, auf den Molukken und in China durch Destillation der frischen Muskatblüthe, dem Samenmantel der frischen Muskatnüsse (von *Myristica moschata*), mit Wasserdämpfen gewonnen. Die Ausbeute daran beträgt 10 bis 15 Proc. Das aus trockner Muskatblüthe dargestellte ätherische Oel (4 bis 8 Proc.) besitzt einen weniger feinen Geruch, als das aus frischem Materiale bereitete. Das Muskatblüthenöl ist ein farbloses oder blassgelbes, etwas dickflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von angenehmem, der Muskatblüthe ähnlichem Geruche und brennend-gewürzhaftem Geschmacke. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,92 und 0,93. Es löst sich in 5 bis 6 Thln. Alkohol von 90 Proc., sowie in einem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff; ein weiterer Zusatz von Schwefelkohlenstoff verursacht eine Trübung. Das Muskatblüthöl besteht zum grössten Theile aus einem Gemische von Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$, von denen das Macen bei 160° C. siedet. Mit Chlorwasserstoff vereinigt sich letztere Verbindung zu einem in farblosen, campherartig riechenden Prismen krystallisirenden Chlorhydrat $C^{10}H^{16} + HCl$. Mit Wasser verbindet sich das Macen nicht. Der sauerstoffhaltige, ölige Bestandtheil des Muskatblüthöles $C^{10}H^{16}O$ scheint mit dem Myristicol (s. unten) identisch zu sein.

Das Muskatblüthöl findet beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die Reinheit des Muskatblüthenöls ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch, das specif. Gewicht, sowie durch die Löslichkeitsverhältnisse desselben in Alkohol und in Schwefelkohlenstoff (s. oben).

Muskatnussöl.

Oleum Myristicae aethereum, Oleum nucistae aethereum.

Das ätherische Oel der Muskatnuss, welches gewöhnlich durch Destillation der frischen Früchte gewonnen wird (Ausbeute etwa 6 Proc.), ist ein farbloses oder blassgelbes, dünnflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von angenehm muskatnussartigem Geruche und brennend-aromatischem Geschmacke. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,92 und 0,93. Dasselbe besteht zu etwa 70 Proc. aus einem bei 163 bis 164°C. siedenden Terpen $C^{10}H^{16}$, etwa 15 Proc. eines zwischen 173 und 179°C. siedenden Terpen $C^{10}H^{16}$, und wenig Cymol: $C^{10}H^{14}$. Ausser diesen Kohlenwasserstoffen sind im Muskatnussöle noch folgende sauerstoffhaltige Körper gefunden worden: Myristicol: $C^{10}H^{16}O$, ein öliges, bei 212 bis 218°C. siedendes Liquidum; Verbindungen der Formel $(C^{10}H^{13}O^{2})^{n}$, die bei 260 bis 280°C. und bei 280 bis 290°C. sieden, sowie ein bei 300°C. noch nicht flüchtiges Harz der Zusammensetzung $C^{40}H^{56}O^{5}$. Das Myristicol: $C^{10}H^{16}O$, wird durch wasserentziehende Agentien in Cymol: $C^{10}H^{14}$, durch Phosphorpentachlorid in die Verbindung $C^{10}H^{15}Cl$ verwandelt. Das bei längerer Aufbewahrung aus dem Muskatnussöl sich abscheidende Stearopten, das sogenannte Myristicin, besteht aus Myristicinsäure: $C^{14}H^{28}O^{2}$.

Das Muskatnussöl findet häufig an Stelle des Muskatblüthenöles Verwendung; es werde wie dieses geprüft.

Dostenöl, *Oleum Origani vulgaris,* wird durch Destillation der frischen oder getrockneten, blühenden Pflanze (*Origanum vulgare*) mit Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein farbloses oder blassgelbliches, dünnflüssiges, linksdrehendes Oel von gewürzhaftem Geruche und bitterlich-gewürzhaftem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 16,5° C. 0,892. Es löst sich in einem gleichen Volum Alkohol von 90 Proc. Das Dostenöl besteht im Wesentlichen aus Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$, von denen ein grosser Theil bei 161 bis 162° C. siedet. Ausserdem enthält es sauerstoffhaltige, bis jetzt nicht näher bekannte Bestandtheile und Spuren phenolartiger Körper, die durch Eisenchlorid zum Theil grün, zum Theil violett gefärbt werden.

Als kretisches Dostenöl, *Oleum Origani cretici* (Spanisch Hopfenöl), wird das ätherische Oel verschiedener in Kleinasien, Griechenland, Südfrankreich und Spanien wildwachsender Origanumarten, z. B. *Origanum hirtum, O. creticum,* in den Handel gebracht. Dasselbe bildet ein röthlich-gelbes, neutrales, nicht sehr dünnflüssiges, schwach linksdrehendes Oel von durchdringendem, gewürzhaftem Geruche und scharfem, brennendem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,951. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältnisse. Ausser Terpenen $C^{10}H^{16}$ vom Siedepunkte 172 bis 176° C. enthält dasselbe wechselnde Mengen (10 bis 80 Proc.) von Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 707), und eine geringe Menge eines mit Eisenchlorid sich violett färbenden Phenols.

Sowohl das gewöhnliche als auch das kretische Dostenöl findet eine beschränkte Anwendung als äusserliche Arzneimittel. Ihre Reinheit ergiebt sich

durch das Aeussere, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (s. oben).

Quendelöl, *Oleum Serpylli* (Feldpoleiöl, Feldthymianöl), wird durch Destillation des frischen oder getrockneten, blühenden Krautes von *Thymus Serpyllum* mit Wasserdämpfen gewonnen. Es bildet ein farbloses oder gelblich gefärbtes, dünnflüssiges, linksdrehendes Oel von angenehmem Geruche. Sein specif. Gewicht beträgt bei 13° C. 0,869. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältnisse. Das Quendelöl besteht im Wesentlichen aus einem Gemische von Terpenen von verschiedenen Siedepunkten. Der Destillation unterworfen, fängt es gegen 180° C. an zu sieden und steigt alsdann der Siedepunkt langsam bis auf 350°. Bei der Destillation tritt etwas Essigsäure und wie es scheint auch etwas Buttersäure auf. Ausser einem durch Eisenchlorid violett gefärbt werdenden Phenol enthält das Quendelöl noch etwa 1 Proc. eines Gemisches von Thymol und Carvacrol.

Das Quendelöl dient als äusserliches Arzneimittel. Seine Reinheit ergiebt sich durch die äussere Beschaffenheit, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (s. oben).

Majoranöl.
Oleum Majoranae.

Das getrocknete, blühende Majorankraut (von *Origanum Majorana*) liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 1 Proc. eines hellgelben oder grünlichen, dünnflüssigen, rechtsdrehenden ätherischen Oeles von eigenartigem Geruche und brennendem, münzartigem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,895 bis 0,910. Es löst sich in 1 Thl. Alkohol von 90 Proc. Das Majoranöl besteht grösstentheils aus einem bei 163° C. siedenden Terpen $C^{10}H^{16}$, welches weder mit Chlorwasserstoff noch mit Wasser eine krystallisirbare Verbindung eingeht. Bei längerem Stehen in der Kälte scheidet das Majoranöl ein krystallisirbares Stearopten: $C^{14}H^{30}O^{5}$(?), ab, welches durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt wird [1]).

Das Majoranöl findet eine beschränkte Anwendung als innerliches und äusserliches Arzneimittel. Seine Reinheit ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (s. oben).

Das Ysopöl, *Oleum Hyssopi*, durch Destillation des blühenden Krautes von *Hyssopus officinalis* erhalten, ist ein grünlichgelbes, dünnflüssiges Liquidum von eigenartigem Geruche und brennendem, campherartigem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 18° C. 0,880. Es löst sich in 5 Thln. Alkohol von 90 Proc. Es besteht aus Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$ und einem sauerstoffhaltigen Körper $C^{10}H^{16}O$.

---

[1]) Nach Bruylants soll das Majoranöl 5 Proc. rechtsdrehenden Terpens $C^{10}H^{16}$, 85 Proc. eines Gemisches aus Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$, und Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, und 10 Proc. Harz enthalten. Die Hauptmenge des Oeles soll bei 215 bis 220° C. überdestilliren.

Calmusöl.

Oleum Calami.

Aus den getrockneten Wurzelstöcken des Calmus (*Acorus Calamus*) können durch Destillation mit Wasserdämpfen 2 bis $2^1/_2$ Proc. eines ziemlich dickflüssigen, gelb bis braungelb gefärbten, stark rechtsdrehenden Oeles von aromatischem Geruche und brennendem, gewürzhaftem Geschmacke gewonnen werden. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,93 bis 0,94. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältnisse. Wird dasselbe der Destillation unterworfen, so steigt der Siedepunkt von 140° C. allmälig auf 280° C. Aus dem zwischen 140 und 170° C. übergehenden Antheile lässt sich durch wiederholtes Fractioniren eine beträchtliche Menge eines bei 158 bis 159° C. siedenden Terpens $C^{10}H^{16}$ isoliren, welches sich mit Chlorwasserstoff zu einem krystallinischen, gegen 65° C. schmelzenden Chlorhydrat verbindet. Auch die höher siedenden Antheile des Calmusöles entsprechen der Formel $C^{10}H^{16}$. Zwischen 250 und 255° C. geht ein bläulich gefärbtes Oel $(C^{10}H^{16})^n$ über, dessen Färbung jedoch beim Kochen mit Natrium verschwindet. Letzteres ist in Alkohol nur schwer löslich und besitzt nicht die Fähigkeit, sich mit Chlorwasserstoff zu verbinden. Ausser obigen Terpenen enthält das Calmusöl noch wechselnde Mengen sauerstoffhaltiger, nicht näher bekannter Bestandtheile.

Das Calmusöl findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Seine Reinheit ergiebt sich durch die Farbe, den Geruch, das specif. Gewicht und durch die leichte Löslichkeit in Alkohol (s. oben). Ein Gehalt an Terpentinöl würde das Oel dünnflüssiger machen, das specif. Gewicht herabdrücken und die Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. vermindern.

Wachholderbeeröl.

Oleum baccarum Juniperi.

Die zerkleinerten, reifen Wachholderbeeren (von *Juniperus communis*) liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen $^1/_2$ bis 1 Proc. eines dünnflüssigen, farblosen Oeles von eigenartigem Geruche und von bitterlich-balsamischem Geschmacke. Das Wachholderbeeröl dreht den polarisirten Lichtstrahl schwach nach links [$\alpha_{(D)} = -3{,}5^0$]. Sein specif. Gewicht beträgt bei 17° C. 0,868. Es löst sich in 9 Thln. Alkohol von 90 Proc. Unter dem Einflusse von Luft und Licht verharzt es mit auffallender Schnelligkeit; es wird in Folge dessen dickflüssiger und leichter löslich in Alkohol. Das Wachholderbeeröl besteht im Wesentlichen aus einem Gemische von Terpenen verschiedenen Siedepunkts. In dem aus unreifen Beeren dargestellten Oele herrscht ein bei 155° C. siedendes Terpen $C^{10}H^{16}$

vor, während in dem Oele der reifen Beeren ein Terpen vom Siedepunkte 205° C. überwiegt. Aus Wachholderbeeröl, welches lange Zeit aufbewahrt ist, scheidet sich bisweilen ein Stearopten in tafelförmigen Krystallen aus. Chlorwasserstoff wird von dem Wachholderbeeröle reichlich absorbirt, ohne dass es jedoch ein krystallisirbares Chlorhydrat liefert.

Das Wachholderbeeröl findet beschränkte arzneiliche Anwendung. Es dient ferner zur Darstellung des *Gin* oder *Genièvre*, eines wachholderbeerölhaltigen Branntweins.

Die Reinheit des Wachholderbeeröls bekundet sich durch das Aeussere, den Geruch, den Geschmack (vergl. die allgemeinen Prüfungsmethoden der ätherischen Oele S. 810 u. f.) und durch das schwache Drehungsvermögen. Ein Zusatz von Terpentinöl würde letzteres mehr oder minder stark modificiren. In Schwefelkohlenstoff sei es in jedem Verhältnisse klar löslich.

Wachholderholzöl, *Oleum ligni Juniperi*, wird durch Destillation des Holzes und der Zweige des Wachholderstrauches mit Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, dem Terpentinöle sehr ähnliches Liquidum von wachholderbeerartigem Geruche. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,870. Häufig besteht es nur aus Terpentinöl, welches über die Zweige oder Nadeln des Wachholderstrauches rectificirt wurde. Das Wachholderholzöl dient als äusserliches Volksarzneimittel.

Sadebaumöl.

Sevenbaumöl, *Oleum sabinae*.

Das Sadebaumöl wird durch Destillation der Zweigspitzen von *Juniperus Sabina* mit Wasserdämpfen gewonnen (Ausbeute etwa 2 bis 4 Proc.). Es bildet ein farbloses oder gelbliches, dünnflüssiges Liquidum von durchdringend-widerlichem Geruche und brennend-bitterem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 17,5° 0,895 bis 0,920. Es löst sich in 1 bis 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Sadebaumöl besteht fast vollständig aus einem zwischen 155 und 160° C. siedenden Terpen der Formel $C^{10}H^{16}$.

Das Sadebaumöl findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Pfefferöl, *Oleum Piperis*, durch Destillation des zerkleinerten schwarzen und weissen Pfeffers, der Früchte von *Piper nigrum*, gewonnen, ist ein gelbliches, dünnflüssiges Liquidum von scharfem, pfefferartigem Geruche und Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,865. Es besteht fast vollständig aus einem bei 167,5° C. siedenden Terpen.

Cardamomenöl, *Oleum seminis Cardamomi*, wird durch Destillation der Samen von *Elettaria Cardamomum* gewonnen (Ausbeute etwa 4 Proc.). Es ist ein blass-grünlich gefärbtes, dünnflüssiges Liquidum von gewürzhaftem, campherartigem Geruche und Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 18° C. 0,912. Es löst sich in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. noch nicht ganz klar. Das Cardamomenöl scheint aus einem Gemische von Terpenen mit sauerstoffhaltigen, nicht näher bekannten Körpern zu bestehen. Das Cardamomöl findet in der Liqueurfabrikation Verwendung.

Ingweröl, *Oleum Zingibris*, durch Destillation der Wurzel von *Zingiber officinale* gewonnen, ist ein blassgelbes, dünnflüssiges Liquidum von angenehmem Ingwergeruche und brennendem, aromatischem Geschmacke. Bei 13° C. besitzt es ein specif. Gewicht von 0,891. Es löst sich in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. noch nicht klar auf. Es siedet zwischen 240 und 250° C. Seiner Zusammensetzung nach scheint es im Wesentlichen aus einem Terpen der Formel $C^{15}H^{24}$ zu bestehen. Das Ingweröl dient zur Herstellung von Liqueuren.

Bernsteinöl.

Oleum Succini.

Das bei der Darstellung der Bernsteinsäure durch trockne Destillation des Bernsteins auftretende Oel (etwa 20 Proc.) — rohes Bernsteinöl, *Oleum succini crudum* — bildet ein dunkelbraun gefärbtes, dickflüssiges Liquidum von unangenehmem, penetrantem Geruche. Das rohe Oel ist ein Gemisch aus Terpenen und harzartigen, sauerstoffhaltigen Substanzen. Die saure Reaction desselben rührt von einer geringen Beimengung von Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und vielleicht auch von Valeriansäure und Capronsäure her.

Das rectificirte Bernsteinöl, *Oleum succini rectificatum*, wird aus dem rohen durch Destillation mit Wasserdämpfen, entsprechend dem *Oleum therebinthinae rectificatum* (s. S. 814), gewonnen. Häufig fügt man dem rohen Oele vor der Rectification noch eine gleiche Gewichtsmenge Kohle zu. Das rectificirte Bernsteinöl ist eine blassgelb gefärbte, leicht bewegliche, optisch inactive oder schwach rechtsdrehende Flüssigkeit von eigenartigem, nicht angenehmem Geruche und Geschmacke. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,86 und 0,89. Es löst sich in 10 bis 12 Thln. Alkohol von 90 Proc. Wird es der Destillation unterworfen, so fängt es gegen 120° C. an zu sieden; allmälig steigt alsdann der Siedepunkt bis gegen 300° C., ohne bei irgend einer Temperatur einige Zeit constant zu bleiben. Das rectificirte Bernsteinöl besteht aus einem Terpengemenge $(C^{10}H^{16})^n$, dessen Einzelbestandtheile trotz verschiedener Siedepunkte nicht durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden können. Mit Chlorwasserstoff scheinen sich die Terpene des Bernsteinöles nicht zu verbinden. Starke Salpetersäure zersetzt das Bernsteinöl mit grosser Heftigkeit; durch Einwirkung von mässig concentrirter Salpetersäure (3 Thle. von 1,23 specif. Gewicht auf 1 Thl. rectificirtes Bernsteinöl) bildet sich ein rothgelbes, terpentinartiges Harz, welches wegen seines moschusartigen Geruches zeitweilig als künstlicher Moschus Verwendung gefunden hat.

Das Bernsteinöl findet nur noch selten eine Anwendung als innerliches und äusserliches Arzneimittel.

Die Zahl der ätherischen Oele, welche im Wesentlichen aus Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$ oder $(C^{10}H^{16})^n$ besteht, ist jedenfalls eine weit grössere,

als es nach den im Vorstehenden gemachten Erörterungen der Fall zu sein scheint. Die Kenntniss derselben ist jedoch bisher eine so lückenhafte, dass sich vorläufig über deren chemische und meist auch physikalische Eigenschaften kaum positive Angaben machen lassen. Zu diesen ätherischen Oelen zählt z. B.:

Das Sellerieöl, aus dem Kraute und Samen von *Apium graveolens* dargestellt. Specif. Gewicht bei 15° C. 0,876; löslich in 4 Thln. Alkohol von 90 Proc.

Das Bohnenkrautöl, aus dem blühenden Kraute von *Satureja hortensis* gewonnen. Specif. Gewicht bei 15° C. 0,867; noch nicht vollständig in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. löslich.

Das ätherische Oel von *Satureja montana*, einer in den Seealpen wachsenden Pflanze, besitzt bei 17° C. ein specif. Gewicht von 0,8394. Neben Terpenen vom Siedepunkte 172 bis 175° C. und 180 bis 185° C. enthält es 30 bis 40 Proc. Carvacrol (s. S. 707).

Das Bergpetersilienöl, aus dem frischen Kraute von *Athamanta Oreoselinum* erhalten. Specif. Gewicht 0,85 bis 0,86.

Das Meisterwurzelöl, aus der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* dargestellt. Specif. Gewicht 0,910.

Das Liebstöckelwurzelöl, aus der Wurzel von *Levisticum officinale* gewonnen. Specif. Gewicht 0,896 bei 15° C.; löslich in 5 Thln. Alkohol von 90 Proc.

Das Alantwurzelöl, aus der Wurzel von *Inula Helenium* dargestellt. Specif. Gewicht bei 15° C. 0,910; in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. noch nicht vollständig löslich.

Das Wasserfenchelöl, aus dem Samen von *Oenanthe Phellandrium* gewonnen. Specif. Gewicht 0,893 bei 17° C.; löslich in 6 Thln. Alkohol von 90 Proc.

II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele bestehen aus einem Gemenge von Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$ oder $(C^{10}H^{16})^n$ mit sauerstoffhaltigen Verbindungen, in welchem letztere den überwiegenden Bestandtheil ausmachen. Sind diese sauerstoffhaltigen Bestandtheile fest und krystallisirbar, so scheiden sie sich in der Kälte aus den betreffenden Oelen in Gestalt von Stearoptenen oder Camphern ab, sind dieselben dagegen flüssig, so erfolgt auch bei starker Abkühlung eine derartige Abscheidung nicht. Ihrer chemischen Natur nach erscheinen die sauerstoffhaltigen Bestandtheile der ätherischen Oele zum Theil als Oxydationsproducte, zum Theil als Hydrate von Terpenen. Das specifische Gewicht und der Siedepunkt der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele ist beträchtlich höher, das Rotationsvermögen dagegen beträchtlich schwächer als das der Terpene. In Alkohol von 90 Proc. lösen sich dieselben im Allgemeinen leichter als die Terpene. Jod wirkt auf die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele im Allgemeinen nur wenig ein.

A n i s ö l.

Oleum Anisi.

Die Samen von *Pimpinella Anisum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 2 bis 3 Proc. eines farblosen oder blass-gelblichen, etwas dickflüssigen, schwach linksdrehenden ätherischen Oeles von angenehmem Anisgeruche und mildem, süssem Geschmacke. Die besten Sorten werden in Südrussland gewonnen. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,975 bis 0,985. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältnisse. Beim Abkühlen, häufig schon bei einer Temperatur von + 10° C., erstarrt es zu einer weissen, strahlig- oder blättrig-krystallinischen Masse, welche erst gegen 17° C. sich wieder vollständig verflüssigt. Bei längerer Aufbewahrung in mangelhaft verschlossenen Gefässen wird das Anisöl dickflüssiger und verliert dann die Fähigkeit, schon bei + 10° C. zu erstarren.

Das Anisöl enthält 80 bis 90 Proc. festen Anethols: $C^{10}H^{12}O$, und 10 bis 20 Proc. eines Gemisches aus flüssigem Anethol: $C^{10}H^{12}O$, mit einem dem Terpentinöl isomeren Terpen $C^{10}H^{16}$. Sowohl das feste als auch das flüssige Anethol ist optisch inactiv; das geringe Rotationsvermögen, welches das Anisöl zeigt, kommt somit nur dem darin enthaltenen Terpen $C^{10}H^{16}$ zu.

Das feste Anethol, der Hauptbestandtheil des Anisöles, kann aus letzterem leicht durch wiederholtes starkes Abpressen des erstarrten Oeles zwischen Fliesspapier, oder durch Umkrystallisation des hierbei verbleibenden Rückstandes aus warmem Weingeist erhalten werden. Bei der Rectification des Anisöls geht das feste Anethol zwischen 230 und 234° C. über. Das Anethol bildet weisse, glänzende, anisartig riechende Krystalle, welche bei + 20° schmelzen und bei 231° C. sieden. Sein specif. Gewicht beträgt bei 12° C. 1,044. In Alkohol und in Aether ist es leicht löslich, in Wasser dagegen nahezu unlöslich. Bei längerer Aufbewahrung verflüssigt sich bisweilen das Anethol schon unterhalb seines Schmelzpunktes und erstarrt dann selbst weit unter 0° nicht wieder. Eine ähnliche Erscheinung zeigt das Anethol, wenn es im geschmolzenen Zustande der Luft ausgesetzt wird. Seiner chemischen Natur nach ist das feste Anethol als der Methyläther des Allylphenols, oder als Anisol, in welchem ein Atom Wasserstoff durch die Allylgruppe: C^3H^5, ersetzt ist, aufzufassen:

$C^6H^4\begin{cases}OH\\C^3H^5\end{cases}$	$C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\C^3H^5\end{cases}$	$C^6H^5.OCH^3$	$C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\C^3H^5\end{cases}$
Allylphenol	Anethol	Anisol	Anethol

Wird das Anethol oder auch das Anisöl mit wenig concentrirter Schwefelsäure gemischt, so färbt es sich unter beträchtlicher Erwärmung schön roth. Bei Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung und es

scheidet sich gleichzeitig das dem Anethol isomere Anisoïn als eine harzartige, in Alkohol wenig lösliche, nur schwierig krystallisirende Masse aus. Das Anisoïn wird aus dem Anethol auch gebildet bei der Einwirkung von Phosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid, Zinnchlorid, Antimonchlorür, Jod-Jodkalium etc. In der 3- bis 4-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure löst sich das Anethol (auch das Anisöl) vollständig zu einer rothen Flüssigkeit auf, aus welcher Wasser das Anethol nur zum Theil wieder abscheidet, während ein anderer Theil als Anetholsulfosäure: $C^{10}H^{11}O.SO^3H$, in Lösung bleibt. Die Salze letzterer Säure werden durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt.

Durch Kochen mit der sechsfachen Menge Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,26 wird das Anethol in Anisaldehyd (s. S. 725), Aniscampher und in Essigsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Anethol}}{2\,C^{10}H^{12}O} + 2\,H^2O + O = \underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Anisaldehyd}}{C^8H^8O^2} + \underset{\text{Aniscampher}}{C^{10}H^{16}O}$$

Der Aniscampher: $C^{10}H^{16}O$, bildet eine farblose, bei 190 bis 193° C. siedende Flüssigkeit, welche durch Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure leicht in Anissäure übergeht. Letztere Säure wird in reichlicher Menge gebildet, wenn Anethol oder Anisöl direct mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt werden (s. S. 753).

Mit trocknem Chlorwasserstoff verbindet sich das Anethol zu einem flüssigen, wenig beständigen Chlorhydrat $C^{10}H^{12}O + HCl$. Brom führt das Anethol in Tribromanethol: $C^{10}H^9Br^3O$, welches aus siedendem Aether sich in farblosen Krystallen abscheidet, über. Wird das Anethol vor dem Zusatze von Brom mit Aether stark verdünnt, so wird Anetholbromid: $C^{10}H^{12}OBr^2$, als eine ölige, allmälig krystallinisch erstarrende, Flüssigkeit gebildet.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht das Anethol in Allylphenol: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\C^3H^5\end{matrix}\right.$ (Anol), über. Nach der Abscheidung durch Salzsäure und Umkrystallisation aus heissem Wasser bildet letzteres glänzende, bei 92° C. schmelzende Blättchen.

Wird Anethol mit der $3^1/_2$-fachen Menge Chlorzink zusammengerieben und die Masse alsdann der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe ausgesetzt, so destillirt Metanetholcampher: $C^{10}H^{12}O$, über. Letztere, mit dem Anethol isomere Verbindung, bildet geruchlose bei 132° C. schmelzende, farblose Krystalle.

Das Anisöl findet als innerliches und äusserliches Arzneimittel Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Anisöles ergiebt sich durch das Aeussere, den angenehmen Geruch, den milden, süssen Geschmack (vergl. S. 811), das leichte Erstarren gegen + 10° C., das specif. Gewicht und das sehr schwache Rotationsvermögen. Das durch Destillation der Anisspreu dargestellte ätherische Oel besitzt einen weniger angenehmen Geruch und Geschmack als das aus Anissamen gewonnene. Da das ätherische Oel der Anisspreu

reicher an Anethol ist als das des Anissamen, so pflegt es gewöhnlich schon bei + 15° C. zu erstarren. Ein Zusatz von Terpentinöl würde unter Umständen das Rotationsvermögen beeinflussen und die Krystallisationsfähigkeit sowohl als auch die Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. vermindern. Ueber die allgemeinen Prüfungsmethoden s. S. 810 u. f.

Sternanisöl, *Oleum Anisi stellati*, wird durch Destillation der Samen von *Illicium anisatum* mit Wasserdämpfen gewonnen (Ausbeute 2 bis 3 Proc.). Es ist ein blass-gelbliches, dem Anisöl an Geruch und Geschmack sehr ähnliches Oel. Es unterscheidet sich von letzterem nur durch einen geringeren Gehalt an Anethol; in Folge dessen ist es etwas dünnflüssiger und erstarrt erst zwischen 0 und + 2° C. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,980.

Fenchelöl.

Oleum Foeniculi.

Die Samen von *Foeniculum capillaceum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen, je nach der Sorte, 3 bis 6 Proc. ätherischen Oeles. Dasselbe ist ein farbloses oder schwach gelbliches, ziemlich dünnflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von angenehm-süsslichem, fenchelartigem Geruche und Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,975 bis 0,985. Es löst sich in 1 bis 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Fenchelöl ist in seiner chemischen Zusammensetzung dem Anisöle sehr ähnlich. Der krystallisirbare, gewöhnlich erst unter 0° sich ausscheidende Antheil des Oeles besteht aus Anethol: $C^{10}H^{12}O$, der flüssige Antheil theils aus dem im Anisöle ebenfalls vorkommenden flüssigen Anethol, theils aus einem rechtsdrehenden Terpen $C^{10}H^{16}$. Da die Menge der letzteren Verbindung weit beträchtlicher ist als im Anisöle, so ist auch das Rotationsvermögen des Fenchelöles ein weit stärkeres als das des Anisöles.

Das Fenchelöl dient als innerliches Arzneimittel.

Prüfung. Die Reinheit des Fenchelöles ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch, den Geschmack, das specif. Gewicht und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. Das Fenchelspreuöl ist von dunklerer Farbe und besitzt einen weniger angenehmen Geruch und einen etwas kratzenden Geschmack. Ueber die allgemeinen Prüfungsmethoden s. S. 810 u. f.

Estragonöl, durch Destillation der Blätter von *Artemisia Dracunculus* erhalten, besteht ähnlich wie das Anisöl und das Fenchelöl aus einem Gemische von Anethol und Terpen der Formel $C^{10}H^{16}$. Sein specif. Gewicht beträgt 0,936.

Dillöl, aus den Samen von *Anethum graveolens* durch Destillation mit Wasserdämpfen erhalten (Ausbeute etwa 3 Proc.), bildet ein blassgelbes, eigenartig riechendes, brennend schmeckendes, dünnflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von 0,889 specif. Gewicht bei 15° C. Es löst sich in ½ Thl. Alkohol von 90 Proc. Das Dillöl besteht aus etwa 10 Proc. eines Terpens $C^{10}H^{16}$ vom Siedepunkte 155 bis 160° C., 60 Proc. eines bei 170 bis 175° C. siedenden Terpens $C^{10}H^{16}$ und 30 Proc. Carvol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 706).

Petersilienöl, durch Destillation der Samen von *Apium Petroselinum* mit Wasserdämpfen erhalten, ist ein farbloses oder blassgrünliches, ziemlich dickflüssiges, linksdrehendes Liquidum von eigenartigem Geruche und gewürzhaft-brennendem Geschmacke. Sein specif. Gewicht schwankt je nach dem Gehalte an Stearopten zwischen 0,950 und 1,050. Es löst sich nicht vollständig klar in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Petersilienöl lässt sich durch directe Destillation oder durch Destillation mit Wasserdämpfen in einen leichter flüchtigen und in einen schwer flüchtigen Antheil zerlegen. Ersterer besteht im Wesentlichen aus einem linksdrehenden, zwischen 160 und 164° C. siedenden Terpen $C^{10}H^{16}$, letzterer aus Petersiliencampher (Apiol).

Der Petersiliencampher: $C^{12}H^{14}O^4$, welcher den Petersiliensamen auch durch Alkohol entzogen werden kann, bildet nadelförmige, bei 30° C. schmelzende, nicht ohne Zersetzung flüchtige (gegen 300° C.) Krystalle.

Kümmelöl.

Oleum Carvi.

Das Kümmelöl wird durch Destillation der Samen von *Carum Carvi* mit Wasserdämpfen in einer Menge von 3 bis 7 Proc. gewonnen. Dasselbe bildet ein farbloses, dünnflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von starkem, kümmelartigem Geruche und Gechmacke. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,910 und 0,920 bei 15° C. Mit Alkohol von 90 Proc. ist es in jedem Mengenverhältnisse mischbar. Das Kümmelöl besteht etwa zu 30 Proc. aus einem bei 173 bis 175° C. siedenden, nur sehr schwach kümmelartig riechenden Terpen $C^{10}H^{16}$, dem Carven, und zu 65 bis 70 Proc. aus Carvol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 706). Das Carven vereinigt sich mit Chlorwasserstoff zu einem krystallisirbaren, bei 50,5° C. schmelzenden Dichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2HCl$.

Das Kümmelöl findet nur beschränkte arzneiliche, jedoch ausgedehnte technische Anwendung (zur Liqueurfabrikation, zum Parfümiren von Seife etc.).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kümmelöls ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, den Geruch, den Geschmack, das specif. Gewicht und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. Das aus Kümmelspreu gewonnene Oel besitzt ein etwas niedrigeres specif. Gewicht und einen weniger angenehmen Geruch und Geschmack, als das aus den Samen dargestellte. Ausser der Bestimmung des specif. Gewichtes ist bei der Prüfung des Kümmelöles auch die Bestimmung des Siedepunktes, bezüglich die Ermittelung des Mengenverhältnisses von Carven und Carvol von Interesse, da bisweilen der Kümmel nur einer kurzen, nicht erschöpfenden Destillation unterworfen wird, um alsdann von Neuem getrocknet und wieder in den Handel gebracht zu werden. Ein derartiges Oel besteht alsdann besonders aus dem specifisch leichten (0,861 bei 15° C.), bei 173 bis 175° C. siedenden Carven, während der eigentliche Träger des Aromas, das specifisch schwere (0,956 bei 15° C.), bei 224° C. siedende Carvol zum grossen Theile in den Samen noch zurückbleibt. Im normalen Oele stehen beide Bestandtheile etwa im Verhältnisse von 1 : 2.

Corianderöl, *Oleum Coriandri*, ist in den Samen von *Coriandrum sativum* in einer Menge von etwa 0,5 bis 0,75 Proc. enthalten. Dasselbe bildet ein blassgelbliches oder farbloses, dünnflüssiges, linksdrehendes Liquidum, welches in hohem Maasse den Geruch und den Geschmack des Corianders besitzt. Sein specif. Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,857 und 0,871. Mit Alkohol von 90 Proc. mischt es sich in jedem Mengenverhältnisse. Das Corianderöl besitzt die Zusammensetzung $C^{10}H^{18}O$. Wird dasselbe der Destillation unterworfen, so destillirt zunächst bei 165 bis 170° C. ein Oel über von der Zusammensetzung $C^{20}H^{34}O$, — entstanden aus 2 Mol. $C^{10}H^{18}O$ durch Abspaltung eines Molecüls Wasser —, bis schliesslich bei 190 bis 196° C. ein beträchtlicher Theil der Verbindung $C^{10}H^{18}O$ unzersetzt übergeht. Natrium erzeugt aus dem Corianderöle eine feste Verbindung $C^{10}H^{17}.ONa$; Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff führen dasselbe in die öligen Verbindungen $C^{10}H^{17}Cl$ und $C^{10}H^{17}J$ über. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium liefert das Corianderöl zunächst ein Keton $C^{10}H^{16}O$ und bei weiterer Oxydation Kohlensäure, Essigsäure und wahrscheinlich Dimethylbernsteinsäure: $C^{6}H^{10}O^{4}$.

Heracleumöl. Die Früchte von *Heracleum sphondylium* und von *H. giganteum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen ätherische Oele, welche im Wesentlichen aus Gemischen von zusammengesetzten Aethern bestehen. Das Mengenverhältniss und zum Theil auch die Natur dieser Ester wird beeinflusst von dem Reifestadium, in welchem sich die betreffenden Früchte befinden.

Das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum sphondylium* ist ein blassgelbes, angenehm riechendes, schwach sauer reagirendes Liquidum von 0,86 specif. Gewicht bei 20° C. Dasselbe fängt bei 80° C. an zu sieden, allmälig steigt der Siedepunkt jedoch bis über 300° C. Die unter 175° C. siedenden Antheile bestehen aus Buttersäure- und Essigsäure-Aethyläther und -Hexyläther; die zwischen 190 und 195° C. siedenden aus Octylalkohol; die zwischen 203 und 208° C. siedenden (Hauptmenge des Oeles) aus Essigsäure-Octyläther; die zwischen 210 und 240° C. siedenden aus Essigsäure- und Capronsäure-Octyläther; die zwischen 240 und 270° C. siedenden aus Capronsäure-Octyläther und die über 270° C. siedenden aus Octyläther der Caprin-, Laurin- und anderer Fettsäuren.

Das neben dem ätherischen Oele resultirende wässerige Destillat enthält Methyl- und Aethylalkohol, sowie Essigsäure und Capronsäure.

Das ätherische Oel von *Heracleum giganteum* enthält in dem zwischen 130 und 170° siedenden Antheile Buttersäure- und Essigsäure-Aethyläther, sowie in der zwischen 200 und 206° C. übergehenden Hauptmenge Essigsäure-Octyläther und Buttersäure-Hexyläther.

Das ätherische Oel der Früchte von *Pastinaca sativa* besitzt bei 17,5° C. ein specif. Gewicht von 0,8672. Es enthält als wesentlichsten Bestandtheil Buttersäure-Octyläther.

Nelkenöl.

Oleum Caryophyllorum.

Die getrockneten Blüthenknospen des Nelkenbaumes, *Caryophyllus aromaticus*, welche als Gewürznelken in den Handel kommen, enthalten bis zu 20 Proc. ätherischen Oeles. Letzteres wird daraus, theils durch Destillation mit Wasserdämpfen, theils durch Extraction mittelst Petro-

leumäther gewonnen. Das Nelkenöl bildet im frisch rectificirten Zustande ein blassgelbliches, allmälig sich gelb bis bräunlich färbendes, dickflüssiges, optisch inactives Liquidum, welches in hohem Grade den Geruch und brennenden Geschmack der Gewürznelken besitzt. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 1,045 und 1,065. Es siedet bei ungefähr 253°C. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältnisse; mit Schwefelkohlenstoff liefert es ein trübes Gemisch.

Das Nelkenöl besteht hauptsächlich aus Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, dem wechselnde Mengen eines sehr schwach linksdrehenden, bei 254°C. siedenden Terpens der Formel $C^{15}H^{24}$ beigemengt sind. Letzterer Kohlenwasserstoff geht bei der Destillation mit Wasserdämpfen meist zuerst über; wegen seines im Vergleich zum Eugenol niedrigen specif. Gewichts (0,910 bei 15°C.) pflegt dieser Theil des Nelkenöles als leichtes Nelkenöl, wegen seiner geringen Reactionsfähigkeit auch wohl als indifferentes Nelkenöl bezeichnet zu werden. Zur Trennung dieses Kohlenwasserstoffs vom Eugenol, bezüglich zur Reindarstellung letzterer Verbindung, schüttelt man das Nelkenöl mit starker Kalilauge, hebt nach der Verdünnung mit Wasser das abgeschiedene indifferente Oel von der Lösung des Eugenolkaliums ab und zerlegt letzteres alsdann durch Salzsäure. Das ausgeschiedene Eugenol ist schliesslich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Wasserstoff- oder im Kohlensäurestrome zu rectificiren.

Das Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, ist eine farblose, an der Luft sich bräunende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Geruche und Geschmacke des Nelkenöles. Es siedet bei 247,5°C. Sein specif. Gewicht beträgt bei 18°C. 1,063. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol, Aether, Eisessig und in Kalilauge. Seiner chemischen Natur nach ist das Eugenol als ein einatomiges Phenol, und zwar als ein Phenol des Anethols, zu betrachten:

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\C^3H^5\end{cases} \qquad C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\C^3H^5\\OH\end{cases}$$

Anethol — Eugenol

In Folge dieses phenolartigen Charakters fungirt das Eugenol als eine schwache einbasische Säure — Nelkensäure, Eugensäure —, welche mit Basen zum Theil krystallisirbare Salze liefert, deren Lösungen durch Eisenchlorid violett-blau gefärbt werden. Die gleiche Färbung ruft Eisenchlorid auch in einer alkoholischen Lösung von Eugenol und von Nelkenöl hervor.

Wird das Nelkenöl mit wenig concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so nimmt es allmälig eine tiefblaue Farbe an; ein grösserer Zusatz von Schwefelsäure verursacht eine purpurrothe Färbung. Bromdampf verursacht ebenfalls eine blaue bis violette Färbung, wenn er mit Nelkenöl, welches in dünner Schicht auf der Innenwand eines Reagensglases ausgebreitet ist, in Berührung kommt. Mit Salpetersäure erhitzt,

liefert das Eugenol Oxalsäure und ein rothbraunes Harz; mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure erwärmt, Kohlensäureanhydrid, Wasser und Essigsäure. Uebermangansaures Kalium führt das Eugenol in alkalischer Lösung in Vanillin (vergl. S. 726) über. Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt das Eugenol in Protocatechusäure (s. S. 756) und Essigsäure. In Kalilauge löst es sich und erstarrt alsbald zu einer krystallinischen Masse von Eugenolkalium: $C^{10}H^{11}KO^2$. Jodalkyle verwandeln letztere Verbindung in Alkyleugenole.

Das Nelkenöl dient wegen seines angenehmen Geruches zum Parfümiren von Zahnpulvern, Zahntincturen etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Nelkenöles ergiebt sich durch die Farbe, den Geruch, den Geschmack, das specif. Gewicht, die optische Inactivität, den ziemlich constanten Siedepunkt (253° C.), sowie durch die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. Ein Zusatz von Terpentinöl würde das specif. Gewicht und die Löslichkeit in Alkohol vermindern. Das aus den Nelkenstielen dargestellte ätherische Oel unterscheidet sich in dem Geruche und dem Geschmacke kaum von dem ächten Nelkenöle. Sein specif. Gewicht ist jedoch etwas niedriger (1,01 bei 15° C.). Mit Nelkenöl geschütteltes heisses Wasser zeige nach dem Erkalten keine saure Reaction und werde durch Eisenchlorid nicht blau oder violett gefärbt.

Das Nelkenpfefferöl, *Oleum Pimentae, Oleum Amomi,* aus den Früchten von *Myrtus Pimenta* s. *Pimenta officinalis* dargestellt, ist dem Nelkenöle sehr ähnlich. Es enthält als hauptsächlichsten Bestandtheil Eugenol, gemengt mit einem Terpen der Formel $C^{15}H^{24}$. Sein specif. Gewicht ist etwas niedriger als das des Nelkenöles (1,00 bei 15° C.). In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Verhältnisse.

Auch das ätherische Oel der Zimmtblätter und das der Blüthenknospen der Zimmtbäume (*Flores Cassiae*) enthält Eugenol als wesentlichen Bestandtheil. Dasselbe gilt von dem ätherischen Oele der Rinde von *Canella alba* und der Rinde von *Dicypellium caryophyllatum* (*Cassia caryophyllata*).

Cajeputöl.

Oleum Cajeputi.

Das Cajeputöl wird auf den Molukken durch Destillation der Blätter von *Melaleuca Leucadendron*, *M. Cajeputi*, *M. minor* und anderer zur Familie der Myrtaceen gehörenden strauchartigen Melaleucaarten gewonnen. In Folge eines geringen Kupfergehaltes, welcher theils durch die Destillationsgefässe, theils durch die zum Versandt dienenden kupfernen Flaschen in das Oel gelangt, besitzt dasselbe meist eine grünliche Farbe. Durch erneute Destillation mit Wasser (vergl. Ol. therebinth. rectif. S. 814) kann dasselbe leicht von Kupfer befreit und in ein farbloses Liquidum verwandelt werden. Das Cajeputöl bildet je nach dem Grade der Reinheit eine farblose oder grünliche, leicht bewegliche, linksdrehende Flüssigkeit von durchdringendem, campherartigem Geruche und brennend-campherartigem Geschmacke. Sein specif. Gewicht schwankt

bei 15° C. zwischen 0,915 und 0,930. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältnisse. Mit Schwefelkohlenstoff ist es nicht klar mischbar. Das Cajeputöl enthält als überwiegenden Bestandtheil Cajeputol: $C^{10}H^{18}O$, eine bei 174° C. siedende, linksdrehende Flüssigkeit, der vielleicht wechselnde Mengen eines Terpens der Formel $C^{10}H^{16}$ beigemischt sind. Mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt, liefert das Cajeputöl ein krystallisirbares Dichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2\,HCl$. Auch mit Wasser verbindet es sich zu einem, vielleicht mit dem Terpinhydrat (s. S. 818) identischen Hydrate. Mit Brom vereinigt sich das Cajeputol zu einem Dibromid $C^{10}H^{18}OBr^2$, welches beim Erhitzen mit Wasser sich in Bromwasserstoff, Wasser und Cymol spaltet. Gepulvertes Jod löst sich bei 50° C. leicht in dem Cajeputöle (1 : 5) auf; beim Abkühlen erstarrt die Mischung zu einem Krystallbreie. Durch wiederholte Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wird das Cajeputol in ein Terpen der Formel $C^{10}H^{16}$ (Cajeputen) verwandelt.

Das Cajeputöl findet eine beschränkte Anwendung als innerliches und äusserliches Arzneimittel.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Cajeputöles ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch, das specif. Gewicht und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. Zum Nachweise des Kupfers schüttle man das Oel mit erwärmter verdünnter Salzsäure und prüfe die erzielte Lösung nach den im I. anorg. Thle. S. 712 angegebenen Methoden. Meist documentirt sich der Kupfergehalt bereits durch die röthlich-braune Färbung, welche das Cajeputöl annimmt, wenn es mit salzsäurehaltiger Ferrocyankaliumlösung geschüttelt wird.

Thymianöl.

Oleum Thymi.

Das blühende Kraut von *Thymus vulgaris* liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen 1 Proc. eines rothbraunen ätherischen Oeles, welches bei der Rectification farblos wird. Das rectificirte Thymianöl ist ein farbloses, allmälig gelb werdendes, dünnflüssiges, schwach linksdrehendes Liquidum von angenehm-eigenartigem Geruche und brennend-campherartigem Geschmacke. Sein specif. Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,880 und 0,890. Es löst sich in 1 bis 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Thymianöl ist im Wesentlichen ein Gemenge eines schwach linksdrehenden, bei 165° C. siedenden Terpens $C^{10}H^{16}$ (Thymen) mit Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Thymol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 705). Die Menge des vorhandenen Thymols ist eine sehr wechselnde; bisweilen beträgt sie nahezu die Hälfte des Thymianöles. In letzterem Falle scheidet es sich bisweilen in der Kälte daraus ab.

Das Thymianöl dient zur Darstellung von Thymol, sowie als Zusatz zu Linimenten, Riechpulvern etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Thymianöles ergiebt sich durch den Geruch, das specif. Gewicht und die Löslichkeit in Alkohol. Thymolarmes oder von Thymol befreites Oel besitzt ein niedrigeres specif. Gewicht und giebt an Natronlauge wenig oder gar nichts ab (vergl. S. 705).

Pfefferminzöl.

Oleum Menthae piperitae.

Das getrocknete Kraut von *Mentha piperita* liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen 1/2 bis 1 1/2 Proc. ätherischen Oeles. Die wildwachsende Pflanze liefert nur ein sehr wenig geschätztes Oel; auch die Qualität und Quantität des aus der cultivirten Pflanze dargestellten Oeles wird wesentlich beeinflusst von der Culturform derselben und von der Beschaffenheit des betreffenden Materiales. So liefern z. B. die Blätter und die blühenden Zweigspitzen ein wesentlich feineres Oel, wenn vor der Destillation die Stengel und die beschädigten Blätter davon sorgfältig entfernt werden. Je nach dem Ursprung und der dadurch zum Theil bedingten verschiedenen Qualität unterscheidet man im Handel englisches, amerikanisches und deutsches Pfefferminzöl. Von diesen Oelen ist das englische, und zwar besonders das Mitchamöl und das Cambridgeöl, am meisten geschätzt. In Amerika wird namentlich in den Staaten Newyork, Ohio und Michigan die Pfefferminzcultur und die Pfefferminzöldestillation im grossen Maassstabe betrieben. Eines besonderen Renommés erfreuen sich die Marken von Hotchkiss und von Parshall.

Das Pfefferminzöl bildet ein farbloses oder blassgelbliches oder blassgrünliches, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem, eigenartigem Pfefferminzgeruche und brennend-campherartigem und gleichzeitig das Gefühl von Kälte auf der Zunge verursachendem Geschmacke. Sein specif. Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,900 und 0,920. Es löst sich in einer gleichen Menge Alkohol von 90 Proc.; mit Schwefelkohlenstoff giebt es nur eine trübe Mischung. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch das Pfefferminzöl je nach der Handelssorte in verschieden starkem Maasse nach links abgelenkt. Das Pfefferminzöl besteht im Wesentlichen aus einem flüssigen, verschiedene Terpene enthaltenden Antheile und aus krystallisirbarem Menthacampher oder Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$. Die Krystalle letzterer Verbindung scheiden sich bisweilen in der Kälte direct aus dem Oele, leichter noch aus den höher siedenden Antheilen desselben ab. Das chinesische Pfefferminzöl, das sogenannte Pohoöl oder die Pohoessenz, welches vermuthlich aus einer Varietät von *Mentha arvensis* gewonnen wird, besteht fast nur aus Menthol. Der flüssige Antheil des Pfefferminzöles besteht aus einem Gemische von Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$, bei 165 bis 170° C. und bei 173 bis 176° C. siedend, mit einem bei 253 bis 260° C. siedenden Terpen $C^{15}H^{24}$.

Das Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$, bildet farblose, glänzende, prismatische, dem hexagonalen Systeme angehörende Krystalle von pfefferminzartigem Geruche und Geschmacke. Es schmilzt bei 42° C. und siedet bei 212° C. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Aether. Seine alkoholische Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Seiner chemischen Natur nach scheint das Menthol ein secundärer Alkohol zu sein, welcher sich mit sauerstoffhaltigen Säuren zu zusammengesetzten Aethern verbindet. Die Halogenverbindungen des Phosphors, ebenso die Halogenwasserstoffsäuren führen es in die Verbindungen $C^{10}H^{19}Cl$, $C^{10}H^{19}Br$ und $C^{10}H^{19}J$ über. Bei der Oxydation liefert das Menthol keine entsprechende Säure, sondern nur harzartige Producte. Mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink destillirt, geht es in linksdrehendes, bei 165° C. siedendes Menthen: $C^{10}H^{18}$, über. Letztere Verbindung liefert bei der Behandlung mit Brom ein Di- und ein Tetrabromid: $C^{10}H^{18}Br^{2}$ und $C^{10}H^{18}Br^{4}$, welche beim Erhitzen Bromwasserstoff und ein Terpen $C^{10}H^{16}$, bezüglich Cymol: $C^{10}H^{14}$, liefern.

Wird das Pfefferminzöl mit wenig concentrirter Schwefelsäure oder mit Chloral oder Chloralhydrat, namentlich salzsäurehaltigem, zusammengebracht, so tritt eine roth-violette Färbung auf. Durch eine sehr geringe Menge Salpetersäure färbt es sich allmälig grün bis blaugrün. Mit dem Alter verliert das Pfefferminzöl die Fähigkeit, jene Farbenerscheinungen hervorzurufen. Versetzt man 1 ccm Eisessig mit 1 Tropfen Pfefferminzöl, so tritt bei gelindem Erwärmen oder nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eine intensiv blaue Färbung auf; im reflectirten Lichte erscheint diese Lösung blutroth. Gegen Salicylsäure und gegen Carbolsäure verhält sich das Pfefferminzöl in ähnlicher Weise.

Das Pfefferminzöl dient als innerliches Arzneimittel, sowie zur Herstellung von Pfefferminztabletten, von Liqueuren, von Zahn- und Riechmitteln etc.

Prüfung. Die meisten Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Werthes eines Pfefferminzöles liefert ein Vergleich des daraus dargestellten Oelzuckers (s. S. 811) bezüglich des Geruches und des Geschmackes mit Oelzucker, welcher aus einem entsprechenden, notorisch ächten Oele bereitet wurde. Einen weiteren Anhalt liefert das Aeussere, das specif. Gewicht und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (1 : 1). Jod löst sich in dem ächten Oele ohne jede Einwirkung schnell auf. Ueber die allgemeinen Prüfungsmethoden s. S. 810 u. f.

Krauseminzöl.

Oleum Menthae crispae.

Die krausblättrigen Formen der Minze, besonders die Blätter von *Mentha crispa*, einer Culturform von *Mentha aquatica*, liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 1 Proc. eines ätherischen Oeles, welches in physikalischer und in chemischer Beziehung sich wesentlich

von dem der *Mentha piperita* unterscheidet. Es bildet ein blassgelbes oder grünlich-gelbes, dünnflüssiges, stark linksdrehendes Liquidum von eigenartigem Geruche und brennendem, aromatischem Geschmacke. Sein specif. Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,890 und 0,940, gewöhnlich beträgt es 0,920 bis 0,940. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältnisse. Das Krauseminzöl enthält etwa 30 Proc. Carvol: $C^{10}H^{14}O$, welches sich von dem Carvol des Kümmelöles (s. S. 706) nur dadurch unterscheidet, dass es links dreht. Mit Schwefelwasserstoff vereinigt sich dasselbe ebenfalls zu einer krystallisirbaren Verbindung der Formel $(C^{10}H^{14}O)^2H^2S$ (vergl. S. 706). Ueber die übrigen Bestandtheile des Krauseminzöles, sowie über deren Beziehungen zum Pfefferminzöle ist bisher nichts Näheres bekannt.

Das Krauseminzöl findet als äusserliches Arzneimittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die Reinheit des Krauseminzöles ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc.

Das ätherische Oel der *Mentha viridis*, welche in England und in Amerika unter dem Namen *Spearmint* angebaut wird, enthält ebenfalls linksdrehendes Carvol: $C^{10}H^{14}O$. Auch in seinen sonstigen Eigenschaften zeigt es eine grosse Uebereinstimmung mit dem Krauseminzöle.

Das Poleyöl, *Oleum Menthae Pulegii*, welches durch Destillation der Blätter von *Mentha Pulegium* gewonnen wird, ist ein farbloses oder blassgelbliches, pfefferminzartig riechendes und schmeckendes Liquidum von 0,898 specif. Gewicht bei 15° C. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältnisse. Dasselbe scheint aus einem Gemische von Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$ und einem Stearopten $C^{10}H^{16}O$ zu bestehen.

Ueber die ätherischen Oele der übrigen zahlreichen Menthaarten ist vorläufig nichts Näheres bekannt.

Das Melissenöl, *Oleum Melissae,* ist in sehr geringer Menge in dem blühenden Kraute von *Melissa officinalis* enthalten. Es ist ein blassgelbliches, dünnflüssiges Liquidum von angenehm-citronenartigem Geruche und brennend-aromatischem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,879. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältnisse. Ausser Terpenen enthält es einen sauerstoffhaltigen Bestandtheil, welcher sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einer krystallisirbaren Verbindung vereinigt.

Salbeiöl, *Oleum Salviae,* aus dem blühenden Kraute von *Salvia officinalis* dargestellt, bildet ein grünlich-gelbes Liquidum von angenehmem, eigenartigem Geruche und aromatischem, etwas scharfem Geschmacke. Sein specif. Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,893 und 0,920. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältnisse. Dasselbe enthält Terpene der Formel $C^{10}H^{16}$, welche bei 156° und 171° C. sieden; Salviol: $C^{10}H^{18}O$, ein gegen 200° C. siedendes Oel; ein gegen 260° C. siedendes Terpen der Formel $C^{15}H^{24}$, und einen krystallisirbaren, mit dem Laurineencampher isomeren, jedoch optisch inactiven, bei 199 bis 200° C. schmelzenden Bestandtheil: $C^{10}H^{16}O$.

Das Basilicumöl, aus dem blühenden Kraute von *Ocymum Basilicum* darstellbar, ist ein gelblichgrünes, eigenartig riechendes Liquidum. Nach Bonastre soll es beim Aufbewahren fast ganz zu einem krystallisirbaren

Hydrate $C^{10}H^{16} + 3H^2O$ erstarren, welches vielleicht identisch ist mit dem Hydrate des Terpentinöls.

Ivaöl, durch Destillation des vor der Blüthe gesammelten Krautes von *Achillea moschata* darstellbar, ist ein bläulich-grünes Liquidum von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche und einem an Pfefferminz erinnernden Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,9346. Die Hauptmenge desselben destillirt zwischen 180 und 210° C. über. Es besteht im Wesentlichen aus Ivaol: $C^{12}H^{20}O$, gemengt mit anderen sauerstoffhaltigen Körpern.

Thujaöl ist in den Blättern und Zweigspitzen von *Thuja occidentalis* (etwa 1 Proc.) enthalten. Es ist ein farbloses oder grünlich-gelbes, scharf campherartig riechendes und schmeckendes Liquidum von 0,925 specif. Gewicht. Es siedet zwischen 190 und 206° C. In Alkohol ist es leicht löslich. Es besteht aus einem Gemenge von sauerstoffhaltigen, nicht näher bekannten Oelen.

Buccoblätteröl. Die runden Buccoblätter (*Barosma betulina*) liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 0,5 Proc. ätherischen Oeles. Dasselbe enthält 20 Proc. des phenolartigen, in Natronlauge löslichen Diosphenols: $C^{14}H^{22}O^3$, und etwa 80 Proc. eines optisch inactiven, pfefferminzartig riechenden, bei 205 bis 210° C. siedenden Oeles der Formel $C^{10}H^{18}O$. Das Diosphenol krystallisirt in farblosen, sublimirbaren, bei 83° C. schmelzenden Prismen. Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 233° C.

Patchouliöl. Aus den Blättern und Zweigen von *Pogostemon Patchouli* werden bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa $1^1/_2$ Proc. eines dickflüssigen, gelblich-braunen, durchdringend riechenden, linksdrehenden Oeles gewonnen. Dasselbe besteht aus einem bei 257° C. siedenden Terpen $C^{15}H^{24}$ und aus einem in der Kälte sich abscheidenden Stearopten $C^{15}H^{26}O$. Letzteres krystallisirt in hexagonalen, bei 59° C. schmelzenden Prismen, welche durch Chlorzink, Chlorwasserstoff etc. in einen flüssigen, bei 252 bis 255° C. siedenden Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{24}$ verwandelt werden. Das Patchouliöl dient zur Herstellung von Parfüms.

Maticoöl, aus den Maticoblättern (von *Piper angustifolium* oder *P. asperifolium*) darstellbar, ist ein dickflüssiges, blassgrünes, stark riechendes, campherartig schmeckendes Liquidum. Ueber seine Bestandtheile ist nichts Näheres bekannt.

Gaultheriaöl, Wintergrünöl, *Oleum Gaultheriae*, ist in allen Theilen, besonders in den Blättern und den Blüthen der in Nordamerika (New-Jersey) heimischen Ericacee *Gaultheria procumbens* enthalten. Es ist ein farbloses, allmälig röthlich werdendes, dickflüssiges Oel von eigenthümlichem, angenehmem Geruche. Sein specif. Gewicht beträgt bei 10° C. nahezu 1,180. Es ist eines der specifisch schwersten ätherischen Oele. Das Gaultheriaöl besteht aus 10 Proc. eines bei 160° C. siedenden Terpens $C^{10}H^{16}$ (Gaultherylen) und aus 90 Proc. Salicylsäure-Methyläther (s. S. 753).

Das Gaultheriaöl dient zum Parfümiren von Genussmitteln, Seifen, Mundwässern etc. Zuweilen kommt es mit Sassafrasöl verfälscht im Handel vor. Letzteres lässt sich durch das niedrigere specifische Gewicht und durch das Verhalten gegen Salpetersäure erkennen. Aechtes Gaultheriaöl wird beim Schütteln mit der gleichen Menge Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht nicht gefärbt, wogegen Sassafrasöl sich damit intensiv roth färbt und alsbald verharzt.

Ilang-Ilangöl, Conangaöl, Alanguilan (*Oleum Anonae* s. *Unonae*), wird aus den Blüthen der in Südasien heimischen *Cananga odorata* gewonnen. Dasselbe enthält neben anderen nicht näher bekannten Bestandtheilen Aether

der Benzoësäure und der Essigsäure, geringe Mengen eines Phenols und eines Aldehyds oder Ketons. Das Ilang-Ilangöl findet wegen seines angenehmen Geruches Anwendung zur Herstellung feiner Parfüms.

Chamillenöl.

Kamillenöl, *Oleum Chamomillae.*

Die frisch getrockneten Blüthen von *Matricaria Chamomilla* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 0,1 Proc. ätherischen Oeles. Noch geringer ist die Ausbeute aus Chamillen, welche längere Zeit aufbewahrt sind. Das Chamillenöl bildet ein intensiv blau gefärbtes, ziemlich dickflüssiges Liquidum von starkem Chamillengeruche und bitterlich-gewürzhaftem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,924. Es löst sich in 8 Thln. Alkohol von 90 Proc. Bei 0° wird es sehr dickflüssig, ohne jedoch bei noch niedrigerer Temperatur ganz zu erstarren. Durch Einwirkung von Luft und Licht erleidet es ziemlich rasch eine Veränderung, indem es sich zunächst grün, dann braun färbt und schliesslich verharzt. Auch Salpetersäure, sowie eine alkoholische Lösung von Kalihydrat bräunen das Chamillenöl, namentlich in der Wärme. Das Chamillenöl besteht aus einem farblosen, stark nach Chamillen riechenden, bei 150 bis 165° C. siedenden Oele $C^{10}H^{16}O$, einem gegen 250° C. siedenden, ebenfalls farblosen Terpen $C^{10}H^{16}$, einem zwischen 270 und 300° C. übergehenden, tief azurblau gefärbten, dickflüssigen Oele $C^{30}H^{48}O^{3}$, und dickflüssigen, zum Theil harzartigen, über 300° C. siedenden, nicht näher studirten Producten. Durch Kalium wird der tief blau gefärbte Antheil des Chamillenöls $C^{30}H^{48}O^{3}$ in einen farblosen, bei 254° C. siedenden Kohlenwasserstoff $C^{30}H^{48}$ verwandelt. Bei der Behandlung des blauen Oeles mit Phosphorsäureanhydrid resultirt daraus durch Wasserabspaltung ein farbloses, krautartig riechendes Liquidum von der Formel $(C^{10}H^{14})^{n}$. Der blaugefärbte Antheil des Chamillenöles ist identisch mit einem Oele, welches neben anderen Producten bei der trocknen Destillation des Galbanumharzes (s. dort) gebildet wird. Die sämmtlichen Fractionen des Chamillenöles enthalten, vermuthlich in Folge Zersetzung eines darin enthaltenen zusammengesetzten Aethers, eine geringe Menge von Caprinsäure: $C^{10}H^{20}O^{2}$, die ihnen durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge entzogen werden kann. Das bei der Darstellung des Chamillenöles mit übergehende Wasser enthält etwas Propionsäure: $C^{3}H^{6}O^{2}$.

Das Chamillenöl findet eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich durch die Farbe, den Geruch, die Dickflüssigkeit, das specifische Gewicht und die Löslichkeit in 8 Thln. Alkohol von 90 Proc.

Das römische Chamillenöl, dargestellt aus den Blüthen von *Anthemis nobilis*, bildet ein blaugrün gefärbtes, dünnflüssiges Liquidum von 0,860 specif. Gewicht bei 22° C. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einem Gemische von

Butyl-, Amyl- und Hexyläthern der Isobuttersäure, Angelicasäure und Methylcrotonsäure mit einer öligen, campherartig riechenden, bei 213,5 bis 214,5°C. siedenden Flüssigkeit $C^{10}H^{16}O$, dem Anthemol.

Absynthöl, Wermuthöl, *Oleum Absynthii*, wird aus dem blühenden Kraute von *Artemisia Absynthium* dargestellt (Ausbeute etwa 0,4 Proc.). Das aus dem frischen Kraute erhaltene Oel ist von gesättigt grüner, das aus getrocknetem Kraute dargestellte von gelb-grüner Farbe. Sein specif. Gewicht beträgt bei 19° C. 0,904. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Verhältnisse. Das Absynthöl enthält ein gegen 160° C. siedendes Terpen $C^{10}H^{16}$, ferner Absynthol: $C^{10}H^{16}O$, ein gegen 195° C. siedendes Oel, sowie ein tief blaues, mit dem blauen Chamillenöle in seinen Eigenschaften übereinstimmendes, bei 270 bis 300° C. siedendes Oel. Bei längerer Aufbewahrung nimmt das Absynthöl eine braune Farbe an.

Mit dem blauen Antheile des Chamillenöles ist mit Wahrscheinlichkeit auch identisch das blaue Oel, welches bei der Destillation des blühenden Krautes von *Achillea Millefolium* und der Wurzel von *Pimpinella nigra* gewonnen wird.

Rosenöl.

Oleum Rosarum.

Das Rosenöl wird besonders in der Türkei durch eine sehr primitive Destillation der frischen Blüthen von *Rosa damascena*, welche hauptsächlich am Südabhange des Balkangebirges, namentlich in der Umgegend von Kisanlik angebaut wird, mit Wasser gewonnen. Etwa 5 kg der frischen Blüthen werden in kupfernen, inwendig verzinnten Blasen mit der doppelten Menge Wasser übergossen und von dem Gemische alsdann auf freiem Feuer etwa die Hälfte überdestillirt. Die auf diese Weise bei mehreren Operationen gewonnenen Destillate werden mit einander gemischt und von Neuem der Destillation unterworfen, bei der nur etwa $^1/_6$ abgezogen wird. Das hierbei resultirende Destillat wird zur Abscheidung des Rosenöles bei einer nicht unter 15° C. herabsinkenden Temperatur einige Tage sich selbst überlassen, hierauf das auf der Oberfläche angesammelte Oel abgeschöpft und das Wasser zur Destillation neuer Rosenblüthen verwendet. 3000 bis 5000 kg frischer Rosenblätter liefern 1 kg Rosenöl. Ausser in der Türkei werden nur noch in Kleinasien und Persien namhafte Mengen von Rosenöl gewonnen; die Rosenölproduction in Algier und in Südfrankreich ist ohne Bedeutung.

Das türkische Rosenöl bildet bei 17° C. ein blassgelbliches, dickflüssiges, schwach rechtsdrehendes Liquidum von 0,87 bis 0,89 specif. Gewicht. Die Lieblichkeit des Geruches tritt erst dann ganz hervor, wenn das Rosenöl stark verdünnt wird, sei es durch Lösen in Wasser oder Alkohol, oder durch Verreiben mit Zucker. Schon bei + 11 bis 16° C. scheiden sich in dem Rosenöle glänzende, irisirende, spiessige Krystalle aus, welche die ganze Flüssigkeit bis an die Oberfläche derartig durchsetzen, dass ein ziemlich dicker, durchscheinender Krystallbrei ent-

steht. Sowohl der Erstarrungspunkt des Rosenöls, sowie der Punkt, bei dem es sich wieder verflüssigt, wechselt nach dem Gehalte an Stearopten. Rosenöl aus den höher gelegenen Regionen des Balkanabhanges, sowie persisches und indisches Rosenöl erstarren schon bei + 20° C. und darüber.

Das Rosenöl gehört zu den in Alkohol am schwersten löslichen ätherischen Oelen; 1 Thl. davon bedarf mehr als 100 Thle. Alkohol von 90 Proc. zur Lösung. Das Rosenöl besteht aus einem Gemische eines flüssigen, sauerstoffhaltigen und eines festen, sauerstofffreien Antheiles. Die Natur des flüssigen Theiles, welcher der alleinige Träger des Geruches ist, ist bisher nicht näher bekannt. Der feste Bestandtheil des Rosenöls, das Rosenölstearopten, bildet im reinen Zustande eine farblose, fett- oder wachsartig riechende, optisch inactive, blättrige Masse, welche bei 32,5° C. schmilzt. Die Zusammensetzung desselben scheint der Formel C^nH^{2n} zu entsprechen. Nach Baur soll der flüssige Theil des Rosenöls durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) in den festen verwandelt werden.

Prüfung. Der hohe Preis des Rosenöles veranlasst naturgemäss, sowohl den Producenten als auch den Händler, leicht zu Fälschungen des naturellen Products. Da diese Fälschungen gewöhnlich schon am Productionsorte selbst geschehen, so ist wohl mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass gegenwärtig reines, unvermischtes Rosenöl gar nicht im Handel existirt. Der Werth des Rosenöles pflegt meist nur nach dem Geruche (im verdünnten Zustande, s. S. 811) und nach dem Krystallisationsvermögen bemessen zu werden. Gewöhnlich stellt man in letzterer Beziehung die Anforderung, dass es bei 12,5° C. eine reichliche Abscheidung der charakteristischen Stearoptenkrystalle (vergl. oben) zeige. Ein Rosenöl, welches diese Erscheinung in normaler Weise zeigt, bietet jedoch noch keineswegs eine Garantie der Unverfälschtheit. Wie bereits erwähnt, giebt es Rosenölsorten, die vermöge ihres Reichthums an Stearopten schon bei 20° C. und darüber erstarren. Derartige Oele vertragen naturgemäss einen beträchtlichen Zusatz eines fremden Oeles, ohne dass der Erstarrungspunkt unter 12,5° C. herabgedrückt wird. Das fast ausschliessliche Verfälschungsmittel des Rosenöls bildet das ätherische Oel von *Andropogon Schoenanthus*, das sogenannte Rusa-Oel, indische Geraniumöl oder Palma-rosa-Oel (s. unten). Um den Geruch dieses Oeles dem des Rosenöles möglichst ähnlich zu machen, setzt man es 2 bis 3 Wochen lang in flachen Schalen dem Sonnenlichte aus. Ein derartiges Oel wird entweder einfach mit dem reinen Rosenöle vermischt, oder man besprengt die zu destillirenden Rosenblätter damit. Da dieses indische Geraniumöl optisch inactiv ist und sich sonst dem flüssigen Antheile des Rosenöles sehr ähnlich verhält, so giebt es kaum ein anderes Mittel zum Nachweise desselben, als einen Vergleich des Geruches und vielleicht der Krystallisationsfähigkeit des zu prüfenden Oeles mit dem entsprechenden Verhalten eines als brauchbar anerkannten Productes. Verfälschungen mit *Oleum Pelargonii, Oleum ligni Rhodii*, Rosenholzöl und Santelholzöl, kommen kaum vor. Auch Zusätze von Wallrath oder Paraffin finden zur Erhöhung der Krystallisationsfähigkeit kaum statt, da diese Substanzen sich in wesentlich anderer Weise abscheiden, als das Rosenölstearopten. Während letzteres die ganze Flüssigkeit gleichmässig in durchscheinenden, spiessigen Krystallen durchsetzt, scheiden sich jene Zusätze mehr am Boden des Aufbewahrungsgefässes in mehr oder minder undurchsichtigen Krystallen ab.

Das Rosenöl findet keine arzneiliche Anwendung; es dient zur Herstellung feiner Parfüms.

Das eigentliche Geraniumöl (Pelargoniumöl) wird in Algier und in Südfrankreich aus den frischen Blüthen und Blättern von *Pelargonium roseum, P. odoratissimum* und *P. capitatum* durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein blassgelbes, stark linksdrehendes, rosenartig riechendes Liquidum, welches häufig in Folge der darin gelösten Pelargonsäure: $C^9H^{18}O^2$, saure Reaction besitzt.

Das Rosenholzöl ist in einer Menge von etwa 3 Proc. in der Wurzel und in dem unteren Stamme der auf den Canarischen Inseln wachsenden Winden, *Convolvulus scoparius* und *C. floridus*, enthalten. Es ist ein dickflüssiges, entfernt rosenartig riechendes Oel, welches nach Gladstone zu $^4/_5$ aus einem bei 249° C. siedenden Terpen $C^{15}H^{24}$ besteht.

Indisches Geraniumöl (Indisches Grasöl, Citronellaöl, Ingweröl, Rusaöl, Palmarosaöl, *Oleum Melissae indicae*) wird im mittleren und nördlichen Indien durch Destillation des Grases *Andropogon Schoenanthus* mit Wasserdämpfen gewonnen. Dasselbe ist ein grünlich-gelb gefärbtes, dünnflüssiges, optisch inactives Oel von rosenartigem Geruche. Es besteht im Wesentlichen aus einer bei 232 bis 233° C. siedenden Flüssigkeit der Formel $C^{10}H^{18}O$, dem sogenannten Geraniol. Letztere Verbindung, welche den Charakter eines einatomigen Alkohols trägt, ist in Weingeist und in Aether in jedem Verhältnisse löslich. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,8851.

Dem indischen Grasöl ist sehr ähnlich das Citronengrasöl oder das Bartgras-, Limongrasöl, welches aus *Andropogon nardus*, einem in Ostindien, auf Ceylon und auf den Molukken cultivirten Grase, erhalten wird. Ausser zur Fälschung des Rosenöles dienen beide Grasöle zum Parfümiren. Die Handelswaare enthält bisweilen Alkohol, bisweilen auch fettes Oel.

Rainfarrnöl, *Oleum Tannaceti*, wird durch Destillation der frischen Blüthen und Blätter von *Tannacetum vulgare* mit Wasserdämpfen gewonnen. Es ist eine bewegliche, gelbliche, leicht braunwerdende Flüssigkeit von durchdringend-widerlichem Geruche und bitterem, brennendem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,923. Es destillirt zum grössten Theile bei 192 bis 207° C. über. Es enthält etwa 1 Proc. eines Terpens $C^{10}H^{16}$, etwa 70 Proc. eines aldehydartigen, mit Natriumbisulfit verbindbaren, bei 195 bis 196° C. siedenden Körpers $C^{10}H^{16}$, und etwa 26 Proc. einer alkoholartigen, bei 203 bis 205° C. siedenden Verbindung $C^{10}H^{18}O$. Letzterer Körper liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Laurineencampher $C^{10}H^{16}O$. Das Rainfarrnöl fand früher arzneiliche Anwendung.

Wurmsamenöl, *Oleum Cinae*, aus dem sogenannten Wurmsamen, den unentfalteten Blüthenköpfchen von *Artemisia Cina*, darstellbar, ist ein blassgelbes, dünnflüssiges, widerlich riechendes Oel von 0,915 specif. Gewicht bei 20° C. Dasselbe besteht fast ausschliesslich aus einer bei 173 bis 174° C. siedenden Flüssigkeit der Formel $C^{10}H^{16}O$, welche durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid oder von Phosphorpentasulfid in Cymol: $C^{10}H^{14}$ (Cynen), übergeht.

Safranöl, *Oleum Croci*, aus den Narben von *Crocus sativus* destillirbar, ist ein gelbes, stark stearoptenhaltiges Liquidum, dessen Zusammensetzung nicht näher bekannt ist.

Jasminöl. Die Blumen von *Jasminum officinale* enthalten nur eine sehr geringe Menge eines sehr wohlriechenden ätherischen Oeles, welches gewöhnlich

durch Ausziehen der Blumen mit fettem Oel oder mit Alkohol gewonnen wird. Das reine ätherische Oel bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen ein Stearopten ausscheidet. Unächtes Jasminöl wird aus den Blüthen von *Philadelphus coronarius* durch Extraction mit Aether erhalten. Das ächte Jasminöl dient zur Herstellung von Parfüms.

Hopfenöl. Der Hopfen, d. h. die getrockneten weiblichen, unbefruchteten Blüthenkätzchen von *Humulus Lupulus*, enthält 0,2 bis 0,8 Proc. eines gelblichen, stark nach Hopfen riechenden, bitter schmeckenden ätherischen Oeles von 0,91 specif. Gewicht. Das Hopfenöl ist ein Gemenge eines Terpens $C^{10}H^{16}$ mit einer sauerstoffhaltigen Flüssigkeit $C^{10}H^{18}O$ und deren Valeriansäureäther. Durch schmelzendes Kalihydrat wird das Hopfenöl zersetzt in ein Terpen $C^{10}H^{16}$ und in kohlensaures und valeriansaures Kalium.

Rautenöl, *Oleum Rutae.* Die sämmtlichen Theile der Gartenraute (*Ruta graveolens*) liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein grünliches oder gelbliches ätherisches Oel von starkem, eigenartigem Geruche und scharfem, bitterlichem Geschmacke. Das specif. Gewicht desselben beträgt bei 18° C. 0,837. Es löst sich in einer gleichen Menge Alkohol von 90 Proc. Das Rautenöl besteht im Wesentlichen aus dem bei 223 bis 225° C. siedenden Methyl-Nonylketon: $CH^3—CO—C^9H^{19}$ (s. S. 232), gemengt mit einer geringen Menge eines Terpens. Das Rautenöl findet sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Sassafrasöl, *Oleum Sassafras*, wird in Nordamerika in beträchtlichen Mengen durch Destillation des geraspelten Wurzelholzes von *Sassafras officinalis* s. *Laurus Sassafras* mit Wasserdämpfen gewonnen. Frisch bereitet ist es ein farbloses, bald gelb bis röthlichgelb werdendes, rechtsdrehendes Oel von fenchelartigem Geruche und Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt 1,07 bis 1,09. Es löst sich in 4 bis 5 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Sassafrasöl besteht aus etwa 10 Proc. eines bei 155 bis 157° C. siedenden Terpens $C^{10}H^{16}$ (Safren) und aus etwa 90 Proc. eines krystallisirbaren, bei 231 bis 233° C. siedenden Stearoptens $C^{10}H^{10}O^2$ (Safrol). Letzteres scheidet sich in der Kälte in Krystallen aus; häufig besteht sogar das Handelsproduct fast ausschliesslich daraus. Das Sassafrasöl findet besonders in Amerika als Volksarzneimittel Anwendung; bisweilen dient es auch als Verfälschungsmittel theurerer ätherischer Oele.

Santelholzöl, *Oleum ligni santalini,* durch Destillation des gelben Santelholzes (von *Santalum album*) gewonnen, ist ein blassgelbliches bis gelbes, dickflüssiges Liquidum von angenehmem, ambraartigem Geruche. Sein specif. Gewicht beträgt 0,975. In der Kälte erstarrt es fast vollständig. Das Santelholzöl dient besonders zu Parfümeriezwecken; zeitweilig hat dasselbe auch, an Stelle des Copaivabalsams, Anwendung zu arzneilichen Zwecken gefunden.

Cedernöl, *Oleum cedrae virginicae,* das ätherische Oel des Holzes von *Juniperus virginiana,* bildet eine weiche, krystallinische Masse, welche aus einem Gemenge von flüssigem, bei 248° C. siedendem Cedren: $C^{15}H^{24}$, und festem, bei 74° C. schmelzendem Cederncampher: $C^{15}H^{26}O$, besteht.

Cascarillöl. Die Cascarillrinde (von *Croton Eluteria*) liefert bei der Destillation etwa 0,5 Proc. eines gelblichen, aromatisch riechenden und schmeckenden ätherischen Oeles von 0,91 bis 0,93 specif. Gewicht. Dasselbe besteht aus einem Gemenge eines Terpens mit einem sauerstoffhaltigen Körper.

Baldrianöl.

Oleum Valerianae.

Bei der Destillation der frisch getrockneten und zerkleinerten Baldrianwurzel (von *Valeriana officinalis*) resultiren 1 bis 2 Proc. eines neutralen oder doch nur schwach sauer reagirenden ätherischen Oeles. Alte Baldrianwurzel liefert stets ein sauer reagirendes Oel. Die Farbe des Oeles ist je nach der Art der zur Destillation verwendeten Baldrianwurzel gelb, bräunlich oder grünlich. Auch der Geruch desselben ist je nach dem Alter des Oeles ein verschiedener. Das aus frischer Baldrianwurzel frisch dargestellte Baldrianöl ist fast geruchlos; erst bei der Aufbewahrung, namentlich bei Berührung mit der Luft, nimmt es einen durchdringenden, widrigen Baldriangeruch und damit gleichzeitig auch saure Reaction an. Das Baldrianöl besitzt grosse Neigung zum Verharzen. Auch das frisch destillirte Oel ist etwas dickflüssig. Es dreht die Polarisationsebene nach links. Sein specif. Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,930 und 0,940. Es löst sich in einer gleichen Menge Alkohol von 90 Proc.

Das Baldrianöl enthält etwa 20 Proc. eines bei 150 bis 160° C. siedenden Terpens $C^{10}H^{16}$, welches sich mit Chlorwasserstoff zu einem krystallisirbaren Chlorhydrat $C^{10}H^{16} + HCl$ verbindet. Es enthält ferner: eine bei 205 bis 215° C. siedende Flüssigkeit der Formel $C^{10}H^{18}O$, die bei der Oxydation Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, sowie ein Gemisch von Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure liefert; Ameisensäure-, Essigsäure- und Valeriansäureäther des Borneocamphers: $C^{10}H^{17}.OCHO$, $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, $C^{10}H^{17}.OC^5H^9O$, bei 225 bis 260° C. siedend; Borneoläther: $C^{10}H^{17}.O.C^{10}H^{17}$, eine bei 285 bis 290° C. siedende, grünlich gefärbte, syrupartige Flüssigkeit. Wird bei der Destillation der in der Retorte verbleibende, über 300° C. siedende, dickflüssige Rückstand weiter erhitzt, so destillirt noch eine geringe Menge eines tief blau gefärbten Oeles über.

Fügt man zu der Lösung von 1 Thl. Baldrianöl in 20 Thln. Schwefelkohlenstoff 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure zu, so färbt sich die Mischung roth und auf Zusatz von 1 Thl. Salpetersäure (1,20 specif. Gewicht) schön violett oder blau (Flückiger). Auch durch Salpetersäure allein (1,35 specif. Gewicht) erleidet das Baldrianöl vorübergehend eine Blaufärbung.

Das Baldrianöl findet Anwendung als innerliches Arzneimittel. Die Reinheit desselben ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch, das specifische Gewicht und durch die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc.

Angelicaöl, *Oleum Angelicae radicis,* durch Destillation der Wurzel von *Archangelica officinalis* mit Wasserdämpfen gewonnen, bildet ein gelbliches, allmälig bräunlich werdendes, etwas dickflüssiges Liquidum von aromatischem Geruche und Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 17° C. 0,915. Ueber die Bestandtheile des Angelicaöles ist bis jetzt nichts Näheres bekannt. Dasselbe dient zur Liqueurfabrikation.

Das ätherische Oel des Angelicasamens, *Oleum Angelicae seminis*, ist im frisch bereiteten Zustande ein bernsteingelbes, rechtsdrehendes Liquidum von 0,855 specif. Gewicht bei 15° C. Ausser Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$ enthält es Aether der Methyl-Aethylessigsäure (s. S. 309) und der Oxymyristinsäure: $C^{14}H^{28}O^{3}$. Letztere Säure krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, bei 51° C. schmelzenden Blättchen.

Irisöl, *Oleum Iridis florentinae* (Veilchenwurzelöl), durch Destillation der zerkleinerten Wurzel von *Iris florentina* mit Wasserdämpfen darstellbar (Ausbeute etwa 0,1 Proc.), bildet eine gelbe, butterartige, bei 38 bis 40° C. schmelzende Masse von veilchenartigem Geruche. Der feste Antheil des Irisöls, der sogenannte Iriscampher, besteht aus Myristicinsäure: $C^{14}H^{28}O^{2}$; die chemische Natur des flüssigen Antheiles, welcher allein der Träger des lieblichen Geruches ist, ist nicht näher bekannt. Das Irisöl dient zu Parfümeriezwecken.

Iwarancusaöl, Vetiveriaöl, welches in geringer Menge in der Wurzel von *Andropogon muricatus* enthalten ist, zeigt einen dem Irisöle ähnlichen Geruch.

Arnicaöl. Die Wurzel von *Arnica montana* enthält je nach ihrem Alter 0,4 bis 1 Proc. eines grünlich-gelben Oeles von 0,9975 specif. Gew. bei 15° C. Dasselbe besteht zu $\frac{1}{5}$ aus dem Isobuttersäureäther des Phlorols: $C^{8}H^{9}O \cdot C^{4}H^{7}O$, zu $\frac{4}{5}$ aus dem Methyläther des Thymohydrochinons, sowie in geringer Menge aus dem Methyläther eines Phlorols.

Das Arnicawasser, welches bei der Destillation des Arnicaöles gewonnen wird, enthält Isobuttersäure neben geringen Mengen von Ameisensäure und Valeriansäure.

Das ätherische Oel der Blüthen von *Arnica montana* ist nicht näher bekannt.

III. Stickstoffhaltige ätherische Oele

sind bisher nur in sehr geringer Anzahl bekannt geworden. Ueber die stickstoffhaltigen Oele von *Tropaeolum majus*, von *Lepidium sativum* und von *Nasturtium officinale* s. S. 740.

IV. Schwefelhaltige ätherische Oele

finden sich besonders in der Familie der Cruciferen vor, und zwar scheinen die meisten derselben zur Gruppe der Allylverbindungen zu gehören (vgl. S. 570). Die beststudirten davon, das Knoblauchöl, das Cochleariaöl und das Allylsenföl, sind bereits früher (vgl. S. 515, 569 und 570) eingehender besprochen, die weniger bekannten hierbei kurz erwähnt worden.

E. Campherarten.

Als Campherarten fasst man eine Anzahl durch Flüchtigkeit und eigenthümlichen Geruch ausgezeichnete, krystallisirbare, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Pflanzenstoffe zusammen, welche

sich meist bei der Abkühlung sauerstoffhaltiger ätherischer Oele oder beim Stehen derselben an der Luft ausscheiden. Von den zahlreichen Verbindungen, welche dieser Körperclasse angehören, sind bereits eine beträchtliche Anzahl bei den betreffenden ätherischen Oelen besprochen worden (s. dort). Im Nachstehenden sollen besonders zwei der wichtigsten und am besten studirten Campherarten, der Laurineencampher und der Borneocampher, eine eingehende Erörterung finden.

Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$.

(C: 78,94; H: 10,53; O: 10,53.)

Syn.: Campher, Camphor, Japancampher, *Camphora*.

Geschichtliches. Der Laurineencampher, gewöhnlich schlechtweg „Campher" genannt, scheint in der Mitte des 6. Jahrhunderts durch die Araber nach Europa gelangt zu sein.

Vorkommen. Der Laurineencampher findet sich in allen Theilen des in China und Japan heimischen Campherbaumes, *Laurus Camphora* s. *Cinnamomum Camphora* s. *Camphora officinarum*. Die älteren Bäume enthalten den Campher meist im festen, krystallisirten Zustande, während die jüngeren Bäume, namentlich in den Zweigen und Blättern, nur Campheröl, ein Gemisch eines gegen 180° C. siedenden, rechtsdrehenden Terpens $C^{10}H^{16}$ mit Laurineencampher enthalten. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass der Laurineencampher erst allmälig durch Oxydation jenes Terpens gebildet wird. Auch manche ätherische Oele, z. B. das Rosmarinöl, das Lavendelöl, das Poleyöl, das Mutterkrautöl, enthalten Stearoptene, welche entweder mit dem Laurineencampher identisch sind oder doch demselben sehr nahe stehen.

Bildung. Laurineencampher wird gebildet durch Oxydation von Campheröl (s. oben) und von Borneocampher mit Salpetersäure; durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Borneocampher oder auf Borneolchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$; durch Oxydation von rechtsdrehendem Camphen (s. S. 817) mittelst Platinmohr oder Chromsäure; durch Behandlung von rechtsdrehendem Terpentinöl mit übermangansaurem Kalium; durch Oxydation von Cymol etc. Producte von der Zusammensetzung und den wesentlichen Eigenschaften des Laurineencamphers werden auch gebildet bei der Einwirkung oxydirender Agentien auf verschiedene ätherische Oele. Die hierbei entstehenden Campher unterscheiden sich theilweise nur in ihrem optischen Verhalten, indem sie zum Theil linksdrehend — der Laurineencampher ist rechtsdrehend —, zum Theil optisch inactiv sind.

Gewinnung. Der Laurineencampher wird besonders in Japan und auf der Insel Formosa in sehr primitiver Weise gewonnen, indem das zerkleinerte Wurzel- und Stammholz der älteren Campherbäume der Einwirkung von

Wasserdämpfen ausgesetzt wird. Zu diesem Zwecke kocht man das Campherholz in eisernen Kesseln mit Wasser direct aus, oder man lässt die in kesselartigen Gefässen entwickelten Wasserdämpfe durch das zerkleinerte, auf dem durchlöcherten Deckel derselben befindliche Holz streichen. Der mit den Wasserdämpfen verflüchtigte Campher wird in thönernen, mit Reisstroh oder Binsen gefüllten Helmen oder Töpfen, welche man über jene kesselartigen Gefässe stülpt, aufgefangen. Der an dem Stroh oder den Binsen als graues, körniges Pulver sich ansetzende Campher wird alsdann herausgenommen, durch Pressen von Wasser und anhaftendem Campheröl befreit und hierauf direct in den Handel gebracht. Die Reinigung des Rohcamphers geschieht fast ausschliesslich erst in Europa, namentlich in Paris, London, Hamburg, Holland. Der Rohcampher, welcher, abgesehen von der anhaftenden Feuchtigkeit, noch mehrere Procente Verunreinigungen enthält, wird zu diesem Zwecke mit etwas Kohle, Sand, Aetzkalk oder Eisenfeile gemischt und alsdann in besonderen flachen Glaskolben, welche in einem Sandbade erhitzt werden, der Sublimation unterworfen. Anfänglich wird die Masse rasch auf 120° C. erhitzt, um alle Feuchtigkeit daraus zu entfernen, hierauf steigert man die Temperatur auf 190° C. und schliesslich allmälig auf 200° C. Der sublimirende Campher setzt sich in dem oberen Theile der lose verstopften Kolben, welche hinreichend heiss sein müssen, um die Bildung eines lockeren Sublimates zu vermeiden, als eine dichte, krystallinische Masse an. Der auf diese Weise raffinirte Campher gelangt in Gestalt von gewölbten, durchscheinenden Kuchen von 3 bis 5 kg Gewicht, die in der Mitte mit einem der Oeffnung des Sublimationsgefässes entsprechenden Loche versehen sind, in den Handel.

Eigenschaften. Der Laurineencampher bildet entweder durchscheinende, körnig-krystallinische, zähe Massen, oder bei langsamer Sublimation oder Krystallisation aus Alkohol glänzende, harte, dem hexagonalen System angehörende Krystalle. Er besitzt einen durchdringenden, eigenartigen Geruch und einen brennenden, bitterlichen Geschmack. Beim Zerreiben in einem Mörser backt er zusammen; nur nach dem Benetzen mit Alkohol oder mit Aether lässt er sich zu einem feinen Pulver zerreiben. Sein specif. Gewicht beträgt bei 0° ein wenig über 1,0, bei 15° C. 0,993. Er schmilzt bei 175° C. und siedet bei 204° C. Seine concentrirte alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ab, die Ablenkung nimmt jedoch mit steigender Verdünnung sehr rasch ab. In Wasser löst sich der Campher nur sehr wenig (etwa 1 : 1200), trotzdem besitzt eine solche Lösung noch sehr deutlich den Geruch und den Geschmack des Camphers. In Alkohol, in Aether, in Schwefelkohlenstoff, in Chloroform, in Essigsäure, in flüssigen Kohlenwasserstoffen, sowie in fetten und in ätherischen Oelen ist der Campher leicht löslich. Trotz des hohen Schmelz- und Siedepunktes verdampft derselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. Auf Wasser geworfen, zeigen kleine Campherstückchen eine lebhafte, kreisende Bewegung, indem gleichzeitig Verdunstung und in geringem Maasse auch Lösung stattfindet. Verreibt man trocknes Chloralhydrat oder Phenol mit Campher, so verflüssigt sich die ganze Masse. Auch Chlorwasserstoff, sowie Untersalpetersäure und Schwefligsäureanhydrid verflüssigen den Campher, ohne ihn jedoch zu verändern. Schon an der

Luft, rascher beim Erwärmen, verliert die in letzterem Falle resultirende Flüssigkeit Chlorwasserstoff, bezüglich Untersalpetersäure und Schwefligsäureanhydrid, so dass schliesslich unveränderter Campher zurückbleibt.

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst den Campher ohne Zersetzung; auf Zusatz von Wasser scheidet er sich daher unverändert wieder aus der Lösung ab. In der Wärme findet tiefer greifende Zersetzung unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid, Campherphoron: $C^9H^{14}O$, und Cymol: $C^{10}H^{14}$, statt. Wird der Campher mit rauchender Salpetersäure behandelt, oder mit Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,37 destillirt, so schwimmt in letzterem Falle auf dem Destillate eine ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $(C^{10}H^{16}O)^2.N^2O^5$, welche in Alkohol und in Aether ohne Zersetzung löslich ist, durch Wasser aber in Campher und Salpetersäure zerlegt wird. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure geht der Campher in Camphersäure: $C^8H^{14}(CO.OH)^2$, und in Camphoronsäure: $C^9H^{12}O^5$, über. Bei der Oxydation mittelst Chromsäure wird ausser letzteren beiden Säuren, als weiteres Oxydationsproduct derselben, noch Adipinsäure: $C^6H^{10}O^4$, gebildet.

Zur Darstellung der Camphersäure kocht man 150 g Campher mit 2 Liter Salpetersäure von 1,37 specif. Gewicht in einem mit Rückflusskühler versehenen langhalsigen Kolben, bis sich nach dem Erkalten kein Campher mehr abscheidet. Die Lösung wird alsdann eingedampft und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Um die Camphersäure ganz von Campher zu befreien, löst man sie in Kaliumcarbonatlösung und fällt die concentrirte Lösung mit Salpetersäure.

Die Camphersäure: $C^{10}H^{16}O^4$, krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, geruchlosen, bei 174 bis 176° C. schmelzenden Blättchen, welche leicht in heissem Wasser (1 : 8) und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (1 : 80 bei 15° C.) löslich sind. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie in Wasser und Camphersäureanhydrid: $C^8H^{14}\left\{\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}\right\}O$, welches in glänzenden, bei 217° C. schmelzenden Nadeln sublimirt. Die Lösungen der Camphersäure lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Die Camphersäure ist zweibasisch: von ihren Salzen, den Camphoraten, sind die der Alkalimetalle, des Calciums, Baryums und Magnesiums in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. Das Calciumcamphorat zerfällt bei der trocknen Destillation in Calciumcarbonat und Campherphoron: $C^9H^{14}O$ (Camphoron), eine bei 208° C. siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche isomer mit dem Phoron aus Aceton (s. S. 231) ist:

$$C^8H^{14}(CO.O)^2Ca = CaCO^3 + C^9H^{14}O.$$

Eine mit der Rechts-Camphersäure im Schmelzpunkt, in der Krystallform, in der Löslichkeit und in den chemischen Eigenschaften übereinstimmende, jedoch linksdrehende Camphersäure wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf den Linkscampher von *Matricaria Parthenium* erhalten. Optisch inactive Camphersäure resultirt beim Abdampfen gleicher Mengen von Rechts- und Links-Camphersäure, sowie bei der Oxydation von optisch inactivem Campher, besonders von Lavendelcampher.

Camphoronsäure: $C^9H^{12}O^6$, ist in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure enthalten. Sie krystallisirt aus Wasser mit 1 Molecül H^2O in feinen Nadeln, welche wasserfrei bei 115° C. schmelzen und unzersetzt destilliren. Sie ist eine zweibasische und dreiatomige Säure.

Phosphorsäureanhydrid oder geschmolzenes Chlorzink zerlegen bei der Destillation den Campher in Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Wasser:

$$C^{10}H^{16}O = C^{10}H^{14} + H^2O.$$

Neben Cymol entstehen hierbei in Folge secundärer Processe Toluol, Xylol, Mesitylen etc. Glatter verläuft die Ueberführung des Camphers in Cymol durch Destillation desselben (2 Thle.) mit Phosphorpentasulfid (1 Thl.):

$$5\,C^{10}H^{16}O + P^2S^5 = 5\,C^{10}H^{14} + P^2O^5 + 5\,H^2S.$$

Neben Cymol wird bei letzterer Reaction auch eine geringe Menge von Thiocymol: $C^{10}H^{13}.SH$ (s. S. 706), gebildet.

Chlorgas wirkt auf den Campher nur wenig ein. Brom führt je nach den obwaltenden Bedingungen den Campher in **Campherdibromid**: $C^{10}H^{16}Br^2O$, bezüglich in **Monobromcampher**: $C^{10}H^{15}BrO$, über (s. unten). Erhitzt man den Campher mit $^1/_5$ Thl. Jod längere Zeit am Rückflusskühler und destillirt dann ab, bis dass das Thermometer 170° C. zeigt, so verbleibt im Rückstande **Carvacrol**: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 707), welches durch Lösen in Natronlauge und Wiederabscheiden durch Salzsäure leicht daraus gewonnen werden kann. Das auf diese Weise gewonnene Carvacrol wurde früher **Campherkreosot** genannt.

Phosphorpentachlorid führt den Campher in die krystallisirbaren Chloride $C^{10}H^{16}Cl^2$ und $C^{10}H^{15}Cl$ über.

Lässt man Natrium auf eine bei 90° C. gesättigte Lösung von Campher in Toluol einwirken, so scheidet sich ein Gemenge von **Natriumcampher**: $C^{10}H^{15}NaO$, und von **Natriumborneol**: $C^{10}H^{17}NaO$, aus:

$$2\,C^{10}H^{16}O + 2\,Na = C^{10}H^{15}NaO + C^{10}H^{17}NaO.$$

Wird alsdann das Gemenge beider Natriumverbindungen in einem Strome von Kohlensäureanhydrid auf 100° C. erhitzt, so gehen sie über in camphocarbonsaures und borneolcarbonsaures Natrium:

$$C^{10}H^{15}NaO + C^{10}H^{17}NaO + 2\,CO^2$$
$$= C^{10}H^{15}O—CO.ONa + C^{10}H^{17}O—CO.ONa.$$

Schüttelt man letzteres Gemenge mit Wasser, so scheidet sich aus der filtrirten Lösung in Folge einer Zersetzung des borneolcarbonsauren Natriums:

$$C^{10}H^{17}O—CO.ONa + H^2O = NaHCO^3 + C^{10}H^{18}O$$

allmälig Borneol: $C^{10}H^{18}O$ aus; aus dem Filtrate davon kann durch Säuren krystallinische **Camphocarbonsäure**: $C^{10}H^{15}O—CO.OH$, abgeschieden werden. Letztere schmilzt bei 118° C. und zerfällt bei nur wenig höherer Temperatur in Campher und Kohlensäureanhydrid.

In geringer Menge wird Borneol aus Laurineencampher auch gebildet beim Kochen des letzteren mit alkoholischer Kalilauge. Ein Theil des Camphers verharzt hierbei, ein anderer Theil geht in Campholsäure: $C^{10}H^{18}O^{2}$, über. Letztere Säure entsteht auch beim Leiten von Campherdampf über Natronkalk, der auf 400° C. erhitzt ist, sowie bei der Einwirkung von Kalium auf eine Lösung von Campher in Petroleum. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird der Campher in Benzol, Toluol, Paraxylol, Pseudocumol und Cymol übergeführt. Letztere Verbindung wird in beträchtlicher Menge auch gebildet beim Leiten von Campherdampf durch ein glühendes Rohr.

Anwendung. Der Campher dient zum innerlichen und namentlich zum äusserlichen arzneilichen Gebrauche (Campherspiritus, Campheröl, Campherwein, Campherpflaster etc.). Er findet ferner Anwendung zum Räuchern, sowie zum Conserviren von Pelzwerk, Wollwaaren etc. gegen Motten und andere Insecten.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Camphers ergiebt sich durch das Aeussere, die vollständige Flüchtigkeit, die Löslichkeit in Alkohol, den Schmelzpunkt (175° C.) und durch das specifische Gewicht. Auf Wasser geworfen, schwimme derselbe; salmiakhaltiger Campher würde darin untersinken.

Monobromcampher: $C^{10}H^{15}BrO$.

Camphora monobromata.

Wird gepulverter Campher mit etwas mehr als der gleichen Gewichtsmenge Brom zusammengebracht, so wird im Wesentlichen Campherdibromid: $C^{10}H^{16}OBr^{2}$, gebildet. Letztere Verbindung entsteht noch leichter, wenn man den Campher zuvor in Chloroform löst. Das Campherdibromid bildet farblose, terpentinartig riechende, in kaltem Alkohol wenig lösliche Krystalle, welche bei 114° C. schmelzen und unter Zersetzung gegen 285° C. sieden. Erhitzt man obiges Einwirkungsproduct von Brom auf Campher sofort im Wasserbade, so wird unter Entwickelung von Bromwasserstoff Monobromcampher gebildet:

$$C^{10}H^{16}OBr^{2} = HBr + C^{10}H^{15}BrO.$$

Zur Darstellung des Monobromcamphers bringt man in einen geräumigen Kolben 30 Thle. zerriebenen Camphers und fügt allmälig 32 Thle. trocknen Broms zu. Sobald sich die Masse verflüssigt hat, erwärmt man dieselbe im Wasserbade, und zwar so lange, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff nachlässt. Hierauf setzt man zu dem Kolbeninhalte etwa die 3- bis 4-fache Menge heissen Wassers, schüttelt die Masse tüchtig durch, sammelt alsdann nach dem Erkalten den weiss gewordenen Monobromcampher und krystallisirt ihn nach dem Abtrocknen aus heissem Alkohol um.

Der Monobromcampher bildet farblose, nadelförmige, campherartig riechende Krystalle, welche bei 76° C. schmelzen. Er siedet ohne Zersetzung bei 274° C. Bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt er nicht, wohl aber, sobald er über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird. Er löst sich in denselben Flüssigkeiten wie der Laurineencampher, nur in kaltem Alkohol ist er weit weniger löslich. Bei längerem Erhitzen mit Wasser erleidet er eine Zersetzung in

Campher, Bromwasserstoff und Brom. Alkoholische Kalilösung ist ohne Einwirkung auf denselben, wogegen Silberoxyd bei Gegenwart von Chloroform ihn zersetzt, indem sich Bromsilber, Silber, Kohlensäureanhydrid und eine ölige Substanz bildet. In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam oder mit Silbernitrat zusammengebracht, verwandelt sich der Monobromcampher wieder in gewöhnlichen Campher.

Der Monobromcampher findet eine beschränkte Anwendung als innerliches Arzneimittel. Seine Reinheit ergiebt sich durch die Farblosigkeit der Krystalle, die vollständige Flüchtigkeit derselben und den bei 76° C. liegenden Schmelzpunkt.

Der Monochlorcampher: $C^{10}H^{15}ClO$, wird als eine undeutlich krystallinische Masse gebildet bei der Einwirkung von wässeriger unterchloriger Säure auf Campher.

Wie bereits erwähnt, finden sich im Pflanzenreiche noch mehrfach theils flüssige, theils feste Verbindungen von gleicher Zusammensetzung wie der Laurineencampher. Flüssige Verbindungen der Formel $C^{10}H^{16}O$ sind z. B. enthalten in dem Absynthöl (Absynthol), in dem Muscatnussöl (Myristicol), in der Alantwurzel (Alantol, ein pfefferminzölartiges, mit den Wasserdämpfen flüchtiges, gegen 200° siedendes Liquidum), im Wurmsamenöle und im Chamillenöle (s. dort). Feste Verbindungen der Formel $C^{10}H^{16}O$, welche von dem Laurineencampher meist nur in optischer Beziehung abweichen, sind z. B. enthalten in dem Rosmarinöl, im Lavendelöl, im Spiköl, im Poleyöl, im Matricariaöl und wie es scheint auch im Cardamomenöl. Diese mit dem Laurineencampher isomeren Verbindungen sind mit Ausnahme des Matricariacamphers bisher nur sehr wenig untersucht.

Matricariacampher: $C^{10}H^{16}O$ (Mutterkrautcampher). Das durch Destillation des blühenden Krautes von *Pyrethrum Parthenium* mit Wasserdämpfen gewonnene ätherische Oel scheidet bei der Aufbewahrung, besonders in der Kälte, reichliche Mengen eines Stearoptens ab, welches in allen seinen Eigenschaften, bis auf das Drehungsvermögen, mit dem Laurineencampher übereinstimmt. Der Matricariacampher schmilzt bei 175° C. und siedet bei 204° C., lenkt jedoch den polarisirten Lichtstrahl ebenso stark nach links ab, wie der Laurineencampher es nach rechts thut. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht es in Links-Camphersäure (s. S. 856) über.

Das Caryophyllin: $C^{20}H^{32}O^2$, welches in den Gewürznelken enthalten ist, kann als polymer mit dem Laurineencampher betrachtet werden. Es bildet seidenglänzende, farb- und geruchlose Nadeln, die bei 285° C. sublimiren. Bei der Oxydation mit kalter rauchender Salpetersäure geht es in Caryophyllinsäure: $C^{20}H^{32}O^6$, über.

Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$ oder $C^{10}H^{17}.OH$.

Borneol, Baroscampher, Barascampher, Sumatracampher.

Der Borneocampher findet sich fertig gebildet vor in den Höhlungen älterer Stämme des auf Borneo und Sumatra heimischen *Dryobalanops Camphora*. In den jüngeren Stämmen findet sich neben festem Borneol ein Oel, das natürliche Campheröl, welches aus einem Gemische von Borneol und Borneen: $C^{10}H^{16}$, besteht. Künstlich entsteht der Borneocampher beim Erhitzen von Laurineencampher (s. S. 858) oder von Borneen (s. unten) mit alkoholischer Kalilauge,

sowie bei successiver Behandlung von Laurineencampher mit Natrium, Kohlensäureanhydrid und Wasser (s. S. 857).

Der Borneocampher ist dem Laurineencampher sehr ähnlich. Er kommt in kleinen, durchsichtigen, leicht zerreiblichen Krystallfragmenten vor von campher- und zugleich pfefferartigem Geruche. Er schmilzt bei 198° C. und siedet bei 212° C. Seine alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Er ist leichter als Wasser. Salpetersäure verwandelt den Borneocampher zunächst in Laurineencampher, bei weiterer Einwirkung in Camphersäure und Campholsäure. Durch Phosphorpentachlorid oder durch starke Salzsäure geht das Borneol in das krystallisirbare, bei 148° C. schmelzende Chlorid $C^{10}H^{17}Cl$ über. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid zerfällt er in Wasser und flüssiges Borneen: $C^{10}H^{16}$, welches mit dem in dem natürlichen Campheröl vorkommenden Kohlenwasserstoffe identisch zu sein scheint. Wird Borneol mit organischen Säuren erhitzt, so werden unter Abspaltung von Wasser zusammengesetzte Aether gebildet.

Nach seinem chemischen Verhalten scheint das Borneol zu dem Laurineencampher in dem Verhältnisse zu stehen, wie ein secundärer Alkohol zu einem Keton. Es würde somit der Laurineencampher die Gruppe CO, der Borneocampher die Gruppe CH.OH enthalten.

Der Borneocampher findet sich kaum im europäischen Handel; er wird am Productionsorte und in China als Räucher- und Conservirungsmittel verwendet.

Dem Borneocampher sehr ähnlich ist der sogenannte Bernsteincampher, welcher in geringer Menge bei der trocknen Destillation des Bernsteins auftritt.

Ein linksdrehender Campher der Formel $C^{10}H^{18}O$, der in seinen Eigenschaften bis auf das Drehungsvermögen (letzteres kommt ihm in gleichem Maasse, jedoch im entgegengesetzten Sinne zu) mit dem Borneocampher übereinstimmt, ist der Ngai-Campher, welcher aus der in China heimischen Composite *Blumea balsamifera* gewonnen wird. Letzterem Campher sehr ähnlich, vielleicht sogar damit identisch, ist der ebenfalls linksdrehende Krappcampher, welcher im Fuselöle des durch Gährung des Krappwurzelzuckers erhaltenen Aethylalkohols enthalten ist. Die linksdrehenden Isomeren des Borneocamphers liefern bei der Einwirkung von Salpetersäure linksdrehenden Campher der Formel $C^{10}H^{16}O$.

Als Isomere des Borneols sind ferner zu betrachten die flüssigen, der Formel $C^{10}H^{18}O$ entsprechenden Bestandtheile verschiedener ätherischer Oele, z. B. des Corianderöls, des Hopfenöls, des Cajeputöls, des Baldrianöls, des Citronellaöls, des Salbeiöls, des Osmitopsisöls (von *Osmitopsis asteriscoides*), des Buccoblätteröls etc.

Ledumcampher: $C^{28}H^{48}O$, ist in dem ätherischen Oele von *Ledum palustre* enthalten. Es bildet farblose, prismatische Krystalle, deren Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch einen Tropfen Salpetersäure violett gefärbt wird.

F. Harze.

Mit dem Namen „Harze, *Resinae*“, bezeichnet man eine Gruppe wenig charakterisirter und in Folge dessen in chemischer Beziehung auch wenig bekannter Stoffe, welche besonders im Pflanzenreiche, meist in Begleitung von ätherischen Oelen, vorkommen. Ein Theil der Harze scheint in naher Beziehung zu den ätherischen Oelen zu stehen, da letztere, wie bereits S. 810 erörtert wurde, an der Luft insofern eine Veränderung erleiden, als sie in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff sich allmälig verdicken und schliesslich in Stoffe von dem Charakter der Harze übergehen. Trotzdem ist es bisher nicht gelungen, eines der natürlich vorkommenden Pflanzenharze durch Oxydation der betreffenden ätherischen Oele zu erhalten, oder umgekehrt ein Harz durch Reduction wieder in ein ätherisches Oel zu verwandeln. In manchen Fällen sind die Harze vielleicht auch als die Umwandlungsproducte von Gerbsäuren oder als die Einwirkungsproducte von Gerbstoffen auf Cellulose, Stärke und ähnliche Körper zu betrachten.

Vorkommen. Die Form, in der die Harze im Pflanzenreiche auftreten, ist bei den verschiedenen Pflanzenarten eine verschiedene. Gewöhnlich finden sie sich gemengt mit ätherischem Oel oder gelöst in demselben in besonderen Gängen — Harzgängen —, welche durch Erweiterung der Intercellularräume entstanden sind, häufig sind sie jedoch auch gemengt mit Schleim, Gummi etc. in Gestalt von Milchsaft in besonderen Gefässen oder Zellen in den Pflanzen enthalten. Bisweilen durchdringen auch die Harze die Zellwände der betreffenden Pflanzentheile, oder sie dienen als Ausfüllmasse von Holzzellen und Gefässen, oder sie finden sich in grösseren oder geringeren Massen ohne bestimmte Ausdehnung in den Pflanzen und quellen dann nicht selten an der Oberfläche derselben hervor.

Im Thierreiche kommen nur wenige Harze vor, wie z. B. im Moschus und im Castoreum; die im Mineralreiche sich findenden harzähnlichen Körper, die sogenannten fossilen Harze, sind zweifellos vegetabilischen Ursprungs, wenn sie auch nach dem Vorkommen und theilweise nach ihrer äusseren Beschaffenheit als Mineralien bezeichnet werden können. Einige Harze werden auch bei rein chemischen Processen gebildet, so z. B. bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Aldehyde, bei gewissen Oxydationsprocessen, bei der trocknen Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen (die Brenz- oder Brandharze des Theers) etc.

Gewinnung. Eine sehr beträchtliche Anzahl von Harzen tritt aus der Oberfläche der betreffenden Pflanzentheile, besonders aus Bäumen, freiwillig, oder aus Einschnitten, welche in dieselben gemacht werden, aus und kann nach der Erhärtung direct gesammelt werden. Andere

Harze werden durch Auskochen der zerkleinerten Pflanzentheile mit Wasser oder durch Extrahiren derselben mit Alkohol und Abdestilliren dieses Lösungsmittels gewonnen. Von beigemengtem ätherischem Oele befreit man die Harze durch Destillation mit Wasserdämpfen, von Gummi und Schleim trennt man sie durch Behandlung mit Alkohol. Letzterer löst die Harze auf, nicht dagegen den beigemengten Schleim etc.

Eigenschaften. Die natürlichen Harze bilden mehr oder minder spröde, amorphe Massen mit muschligem, durchaus nicht krystallinischem Bruche. Sie sind zum Theil durchsichtig oder doch wenigstens in dünnen Splittern durchscheinend. Beim Reiben werden sie negativ elektrisch. Im reinen Zustande sind die Harze farb-, geruch- und geschmacklos; einige sind in diesem Zustande sogar krystallisirbar. In Folge einer Beimengung von ätherischem Oel, von Farb- und anderen Stoffen zeigen jedoch fast alle natürlichen Harze einen eigenartigen Geruch und Geschmack und sind mehr oder minder stark gefärbt. Ihr specif. Gewicht schwankt zwischen 0,9 und 1,2. Beim Erwärmen schmelzen sie, oder sie werden weich und klebrig. An der Luft erhitzt, verbrennen sie mit stark leuchtender, russender Flamme. Die Harze sind nicht flüchtig. Bei der trocknen Destillation derselben entstehen theils gasförmige, mit hellleuchtender Flamme brennende Producte, theils dünn-, theils dickflüssige, zum Theil auch theerartige Liquida. Einige Harze, besonders solche aus der Familie der Umbelliferen, liefern bei der trocknen Destillation ausser obigen Producten Umbelliferon (s. S. 770). In Wasser sind die Harze unlöslich, nur Pflanzenschleim, Gummi und ähnliche Beimengungen werden ihnen dadurch entzogen. Die Mehrzahl derselben erweicht in heissem Wasser und nimmt klebrige Beschaffenheit an. Alkohol löst viele Harze schon in der Kälte, andere erst in der Wärme; manche sind jedoch auch in siedendem Alkohol unlöslich. Auch Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl und andere ätherische, zum Theil auch fette Oele, sind als Lösungsmittel für Harze zu bezeichnen.

Die Elementarbestandtheile der Harze sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; im Allgemeinen sind sie reich an Kohlenstoff und verhältnissmässig arm an Sauerstoff. Stickstoff und Schwefel kommen in den Harzen nur vereinzelt und dann meist nur in geringer Menge in Folge fremdartiger Beimengungen vor. Die Mehrzahl der Harze trägt den Charakter von schwachen Säuren — Harzsäuren — oder von Säureanhydriden; einige verhalten sich chemisch vollständig indifferent. Die alkoholische Lösung der Harzsäuren röthet Lackmus. In wässerigen ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen sich dieselben auf, indem sie sich mit dem Alkali zu salzartigen Verbindungen — Resinaten oder Harzseifen — vereinigen. Die wässerige Lösung dieser Harzseifen schäumt ähnlich wie gewöhnliche Seifenlösung; Mineralsäuren zersetzen dieselben unter Abscheidung der betreffenden Harzsäuren. Die wässerige Lösung der Harzseifen bildet beim Verdampfen keinen Seifenleim,

auch kann die Harzseife daraus durch Kochsalz nicht abgeschieden werden. Die Harzseifen dienen als Zusätze zu den gewöhnlichen Seifen (s. S. 337).

Alle natürlich vorkommenden Harze sind, abgesehen von einem etwaigen Gehalte an ätherischem Oel oder an Gummi, Schleim etc., Gemenge von mehreren, meist nur sehr schwierig von einander trennbaren Verbindungen. Die einzelnen Bestandtheile eines solchen Harzgemenges pflegt man als Alpha-, Beta-, Gammaharz zu unterscheiden.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte viele Harze ohne Zersetzung, ein Zusatz von Wasser scheidet dieselben daher unverändert wieder ab. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure findet unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid Verkohlung statt. Concentrirte Salpetersäure wirkt meist sehr heftig auf die Harze ein, häufig unter Bildung von gelben, amorphen Nitroverbindungen. Beim Kochen damit werden je nach der Natur des Harzes Pikrinsäure, Oxypikrinsäure, Terephtalsäure, Isophtalsäure, Oxalsäure und andere Verbindungen gebildet. Schmelzendes Kalihydrat wirkt auf die verschiedenen Harze sehr verschieden ein. Während einige derselben, z. B. Mastix, Olibanum, kaum angegriffen werden, werden andere vollständig zerlegt unter Bildung von flüchtigen Fettsäuren, von Humuskörpern und zum Theil von aromatischen Verbindungen. Von letzteren sind beobachtet: Brenzcatechin, Resorcin, Phloroglucin, Orcin, Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Isouvitinsäure. Bei der Destillation mit Zinkstaub oder mit Aetzkalk liefern die meisten Harze Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Toluol, Xylol, Naphtalin, Methylnaphtalin, Methylanthracen etc.).

Nach der physikalischen Beschaffenheit und nach der Natur ihrer Bestandtheile theilt man die Harze gewöhnlich ein in: I. Weichharze oder Balsame, II. Hartharze, III. Gummi- oder Schleimharze und IV. fossile Harze.

I. Weichharze oder Balsame.

Als Weichharze oder Balsame bezeichnet man dickflüssige, zähe, klebrige Liquida, welche freiwillig oder unfreiwillig aus gewissen Bäumen ausfliessen oder durch Auspressen daraus erhalten werden. Sie sind zu betrachten als Lösungen von Hartharzen in ätherischen Oelen oder als Gemenge derselben mit einander. In Folge dieses Gehaltes an ätherischem Oel besitzen sie einen starken aromatischen Geruch und Geschmack. Werden sie durch Destillation mit Wasserdämpfen von ätherischem Oel befreit, so verbleiben die ursprünglich gelösten Hartharze als spröde, zerreibliche, geruchlose Massen.

Gemeiner Terpentin.

Terebinthina communis, T. vulgaris.

Als gemeiner Terpentin kommt der Harzsaft verschiedener Pinusarten in den Handel, Handelssorten, welche nach dem Orte ihrer Gewinnung als französischer, deutscher und amerikanischer Terpentin unterschieden werden. Der französische Terpentin, Terpentin von Bordeaux, wird aus *Pinus pinaster* s. *maritima*, der deutsche Terpentin *) aus *Pinus silvestris* und *P. Laricio* (besonders in Oesterreich), der amerikanische Terpentin aus *Pinus palustris*, *P. australis*, *P. taeda* und *P. strobus* gewonnen. Zu diesem Zwecke wird von Mitte Februar bis Anfang November durch 5 bis 10 cm breite Risse der Splint an den betreffenden Stämmen entblösst und der ausfliessende Harzsaft in geeigneter Weise gesammelt.

Der gemeine Terpentin bildet eine dickflüssige, zähe, körnige Masse von starkem, eigenartigem Geruche und bitterlichem Geschmacke. Die verschiedenen Handelssorten des Terpentins zeigen in der Consistenz, in der Farbe und in dem Geruche kleine Abweichungen. Meist besitzt derselbe eine weissliche oder gelblich-weisse Farbe. Bei längerem Stehen scheidet er sich gewöhnlich in eine untere körnige, weisse Schicht und in ein oberes durchsichtiges, hellbraunes, etwas fluorescirendes, dickflüssiges Liquidum. Der körnig-krystallinische Absatz des deutschen und amerikanischen Terpentins besteht wahrscheinlich im Wesentlichen aus Abietinsäure: $C^{44}H^{64}O^{5}$, der des französischen Terpentins aus der ihr sehr ähnlichen Pimarsäure: $C^{20}H^{30}O^{2}$. In Folge dieses Gehaltes an freien Harzsäuren besitzt die alkoholische Lösung des Terpentins saure Reaction. Mit Wasser geschüttelt giebt der Terpentin nur sehr geringe Mengen eines Bitterstoffs, sowie Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure ab. Ausserdem enthält der gemeine Terpentin 20 bis 30 Proc. Terpentinöl, 60 bis 80 Proc. Fichtenharz (s. dort) und 5 bis 10 Proc. Wasser.

Der gemeine Terpentin dient als Zusatz zu Pflastern und Salben. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich durch das Aeussere, die Farbe und die Löslichkeit in Alkohol. In der Ruhe scheide er kein Wasser ab. Beim Erhitzen im Wasserbade verwandle er sich in ein klares, nur eine geringe Menge Wasser und mechanische Verunreinigungen abscheidendes Liquidum.

Venetianischer Terpentin.

Lärchenterpentin, *Terebinthina veneta, T. laricina.*

Der Lärchenterpentin wird besonders in Südtirol und in der Schweiz durch Anbohren der Stämme von *Pinus larix* und Ablassen

*) Zum grossen Theil aus Finnland und Russland importirt.

oder Ausschöpfen des allmälig in den Bohrlöchern sich ansammelnden Balsams gewonnen.

Der venetianische Terpentin bildet ein gelbliches, klares, durchsichtiges, dickflüssiges Liquidum von balsamischem Geruche und bitterlichem Geschmacke. Selbst bei langer Aufbewahrung scheidet er keinen körnigen Absatz aus. In dünner Schicht ausgebreitet, trocknet er zu einem durchsichtigen Firnisse ein. Der venetianische Terpentin ist frei von Wasser und löst sich daher klar in Terpentinöl auf. Er enthält etwa 15 bis 20 Proc. eines ätherischen Oeles, welches im Wesentlichen mit dem Terpentinöl übereinstimmt, und etwa 80 bis 85 Proc. eines amorphen Harzes von saurem Charakter. Auch geringe Mengen eines Bitterstoffes, sowie Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure gehören zu seinen normalen Bestandtheilen.

Der venetianische Terpentin findet die gleiche Anwendung wie der gemeine. Seine Aechtheit ergiebt sich durch die vollkommene Durchsichtigkeit und die klare Löslichkeit in Terpentinöl. In dünner Schicht ausgebreitet, trockne er an einen mässig warmen Ort gestellt, zu einem vollständig durchsichtigen, durchaus nicht trüben Firniss ein. Andere Terpentinsorten hinterlassen hierbei einen mehr oder minder trüben, krystallinischen Rückstand.

Canadabalsam, *Terebinthina canadensis*, ist dem Venetianischen Terpentine ähnlich. Er wird in Nordamerika von *Abies balsamea* und *A. canadensis* gewonnen. Er bildet ein hellgelbes, vollkommen klares, dickflüssiges Liquidum von angenehm balsamischem Geruche. Er enthält 20 bis 25 Proc. ätherischen, dem Terpentinöl sehr ähnlichen Oeles und 75 bis 80 Proc. amorphen Harzes. Der Canadabalsam dient zum Einschliessen mikroskopischer Präparate, zur Herstellung der Nicol'schen Prismen, sowie an Stelle des venetianischen Terpentins. Mit dem Canadabalsam stimmt im Wesentlichen überein der Terpentin von *Abies pectinata*, der sogenannte Strassburger Terpentin.

Copaivabalsam.

Balsamum Copaivae.

Als Copaivabalsam kommt der Harzsaft mehrerer Copaiferaarten (*Copaifera officinalis*, *C. bijuga*, *C. Langsdorffii*, *C. coriacea*), welche in Brasilien, Venezuela und Westindien heimisch sind, in den Handel. Derselbe fliesst ähnlich wie der Terpentin aus den angebohrten oder angehauenen Stämmen aus. Sowohl die physikalischen, als auch die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Handelssorten des Copaivabalsams zeigen sehr beträchtliche Abweichungen von einander. Während der Balsam von Para fast farblos und sehr dünnflüssig ist, sind andere Balsamsorten, wie z. B. Maracaibobalsam und Westindischer Balsam, gelb bis bräunlich gefärbt und von dickflüssiger Consistenz. Das specifische Gewicht des Copaivabalsams schwankt zwischen 0,935 und 0,995. Der Geruch desselben ist ein eigenthümlich aromatischer, der Geschmack

ein gewürzhaft scharfer und brennender. Mit absolutem Alkohol, Petroleumäther, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist er in jedem Mengenverhältnisse klar mischbar. An Alkohol von 90 Proc. erfordert er 10 bis 20 Thle. zur Lösung. Der Copaivabalsam ist optisch activ, jedoch je nach der Handelssorte bald rechts-, bald linksdrehend.

Die verschiedenen Sorten des Copaivabalsams sind Auflösungen von sauren und indifferenten Harzen in wechselnden Mengen ätherischen Oeles (s. S. 827). Der Gehalt an letzterem schwankt meist zwischen 40 und 60 Proc., jedoch sollen auch Balsamsorten mit einem ätherischen Oelgehalte von 70 bis 80 Proc. vorkommen. Auch das in dem Copaivabalsam vorkommende Harz zeigt je nach der Handelssorte verschiedene Eigenschaften und verschiedene Zusammensetzung. Meist besteht dasselbe aus einem wechselnden Gemenge eines krystallisirbaren Körpers, der Copaivasäure, und eines amorphen Harzes von ebenfalls saurem Charakter. 10 Thle. Balsam liefern daher mit 1 Thl. gebrannter, mit etwas Wasser angefeuchteter Magnesia eine seifenartige, allmälig plastisch werdende Masse. Mit $1/3$ Volum 10 procentiger Ammoniakflüssigkeit liefern die meisten Balsamsorten eine klare Mischung, welche durch Zusatz von Alkohol von 90 Proc. nicht getrübt wird. Einige Copaivabalsame mischen sich jedoch nicht klar mit Ammoniakflüssigkeit.

Copaivasäure: $C^{20}H^{30}O^{2}$. Zur Darstellung der Copaivasäure löst man das durch Destillation mit Wasser von ätherischem Oel befreite Harz des Brasilianischen Copaivabalsams in Alkohol und überlässt die klare Lösung der freiwilligen Verdunstung. Die Copaivasäure kann theilweise dem Copaivabalsam auch durch anhaltendes Schütteln mit einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammonium entzogen und aus letzterer dann durch Ansäuern mit Essigsäure abgeschieden werden. Die derartig abgeschiedene Säure ist schliesslich durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol zu reinigen. Die Copaivasäure bildet farblose, glänzende, rhombische, gegen 131° C. schmelzende Krystalle, deren alkoholische Lösung Lackmus röthet.

Oxycopaivasäure: $C^{20}H^{28}O^{3}$, ist als krystallinischer Absatz des Para-Copaivabalsams beobachtet worden. Sie bildet farblose, gegen 120° C. schmelzende, rhombische Prismen.

Metacopaivasäure: $C^{22}H^{34}O^{4}$, ist im Maracaibo-Copaivabalsam enthalten. Sie wird erhalten durch Auskochen des Balsams mit Natronlauge, Abscheiden des gelösten amorphen Harzes aus der erzielten, filtrirten Lösung durch Zusatz von Chlorammonium, und Zerlegen des in Lösung verbleibenden metacopaivasauren Natriums durch Salzsäure. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 205 bis 206° C. schmelzenden Blättern. Der Metacopaivasäure sehr ähnlich, vielleicht damit identisch ist die in dem Gurjunbalsam enthaltene Gurjunsäure.

Der Copaivabalsam findet Anwendung als innerliches Arzneimittel.

Prüfung. Der Copaivabalsam sei von gelblicher, gelber oder bräunlichgelber Farbe, habe die Consistenz eines dickflüssigen fetten Oeles und zeige im Mittel ein specifisches Gewicht von 0,960. Als Verfälschungsmittel des Copaivabalsams soll fettes Oel (Ricinusöl), Gurjunbalsam, und ein Gemisch von Terpentin und Terpentinöl Verwendung finden.

Fettes Oel. Zum Nachweise von fettem Oele erhitze man etwa 10 Tropfen des zu prüfenden Balsams in einem Porcellanschälchen auf einer 3 bis 4 cm hohen Flamme derartig, dass der Boden der Schale von der Spitze der Flamme noch etwa 10 cm weit entfernt ist. Der nach dem Aufhören des Verdampfens und dem Erkalten verbleibende Rückstand bilde ein sprödes, zerreibliches, in Alkohol von 90 bis 91 Proc. bei mässiger Wärme vollkommen lösliches Harz. Ein mit fettem Oele verfälschter Balsam hinterlässt hierbei einen schmierigen, klebrigen Verdampfungsrückstand, welcher auch nicht spröde wird, wenn er von Neuem einige Zeit erhitzt wird. Die Mehrzahl der fetten Oele, Ricinusöl ausgenommen, würde auch die Löslichkeit des Copaivabalsams in absolutem Alkohol vermindern.

Der Nachweis des Ricinusöls lässt sich ausser durch die Verdampfungsprobe auch noch in der Weise führen, dass man den zu prüfenden Balsam mit der 3- bis 4 fachen Menge Alkohol von 90 Proc. schüttelt, die erzielte alkoholische, Ricinusöl und Capaivaöl enthaltende Lösung nach der Klärung abgiesst, verdampft, den Verdampfungsrückstand mit gepulvertem Natronkalk innig mischt und in einem trocknen Reagensglase erhitzt. Die Anwesenheit von Ricinusöl würde sich alsdann durch den auftretenden Oenantholgeruch (s. S. 504) zu erkennen geben.

Gurjunbalsam. Die Anwesenheit beträchtlicherer Mengen von Gurjunbalsam verräth sich in dem Copaivabalsam schon durch eine starke Fluorescenz. Löst man ferner 1 Thl. Copaivabalsam in 4 bis 5 Thln. Petroleumäther, so erfolgt bei Gegenwart von Gurjunbalsam eine starke Trübung, und es bildet sich alsbald ein starker, ziemlich voluminöser Niederschlag. Reiner Copaivabalsam löst sich in Petroleumäther klar auf, und scheidet diese Lösung nach einiger Zeit nur wenige lockere Flocken ab. Reiner Copaivabalsam liefert ferner beim heftigen Schütteln mit der fünffachen Menge Wasser von 50° C. nur ein trübes Gemisch, welches sich sehr bald wieder in zwei klare Schichten trennt, wogegen ein mit Gurjunbalsam gefälschter Balsam eine bleibende Emulsion giebt. Schüttelt man endlich eine Lösung der am höchsten siedenden Antheile des von dem zu prüfenden Balsam abdestillirten ätherischen Oeles (s. unten) in Schwefelkohlenstoff (1 : 20) mit einigen Tropfen eines erkalteten Gemisches gleicher Theile Schwefelsäure (1,84 specif. Gew.) und Salpetersäure (1,33 specif. Gew.), so tritt bei Gegenwart von Gurjunbalsam eine rothe oder violette Färbung ein, während reiner Copaivabalsam keine derartigen Farbenerscheinungen hervorruft.

Terpentin und Terpentinöl geben sich zunächst durch den Terpentinölgeruch zu erkennen, welcher auftritt, wenn man den zu prüfenden Balsam im Wasserbade, oder auf einer kleinen Flamme (s. oben) erhitzt. Zum weiteren Nachweise dieser Verfälschungen unterwerfe man etwa 50 g des betreffenden Balsams mit Wasser der Destillation und sammle das mit den Wasserdämpfen übergehende ätherische Oel. Der Rectification unterworfen gehe letzteres erst über 200° C. über (im Wesentlichen zwischen 250 und 260° C.). Terpentinöl enthaltendes Copaivaöl fängt bereits gegen 160° C. an überzudestilliren.

Gurjunbalsam, Gardschanbalsam, *Balsamum Dipterocarpi*, wird aus verschiedenen, in Südasien heimischen Dipterocarpusarten in einer ähnlichen Weise wie der Copaivabalsam gewonnen. Der Gurjunbalsam bildet ein dickflüssiges, rothbraunes, grün fluorescirendes (besonders im verdünnten Zustande), etwas trübes Liquidum, welches im Geruche und Geschmacke entfernt an Copaivabalsam erinnert. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,96 bis 0,97. In Chloroform und in Schwefelkohlenstoff löst er sich klar in jedem Mengenver-

hältnisse auf, dagegen wird er von absolutem Alkohol, Aether und Petroleumäther nur theilweise gelöst. Ueber sein sonstiges Verhalten s. oben. Der Gurjunbalsam enthält etwa 50 Proc. eines zwischen 250 und 260° C. siedenden, linksdrehenden Terpens, $C^{15}H^{24}$, und etwa 50 Proc. eines in Kalilauge nicht löslichen Harzes, welches kleine Mengen krystallinischer Gurjunsäure: $C^{22}H^{34}O^{4}$, enthält.

Perubalsam.

Balsamum peruvianum, B. indicum nigrum.

Der Perubalsam ist der Harzsaft von *Myroxylon Pereirae*, einer in San Salvador heimischen Papilionacee. Behufs Gewinnung des Balsams wird der Stamm der lebenden Pflanze stellenweise von der Rinde entblösst, diese Stellen mittelst brennender Fackeln erhitzt und der allmälig austretende Balsam in Lappen aufgefangen, die man auf die Wundflächen auflegt. Aus diesen Lappen erhält man schliesslich den aufgesogenen Balsam durch Auspressen oder durch Auskochen mit Wasser.

Der Perubalsam bildet ein braunrothes bis tief dunkelbraunes, in dünner Schicht vollkommen durchsichtiges, dickflüssiges, nicht fadenziehendes Liquidum von angenehm vanilleartigem Geruche und kratzendem, bitterlichem Geschmacke. Der Perubalsam klebt nicht, trocknet auch an der Luft nicht ein und lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,135 bis 1,155 bei 15° C. Wasser entzieht dem Perubalsam nur eine geringe Menge Zimmtsäure und nimmt in Folge dessen saure Reaction an. In absolutem Alkohol, in Amylalkohol und in Chloroform ist der Perubalsam klar löslich. Auch mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol von 90 Proc. ist er klar mischbar; ein weiterer Zusatz von Alkohol verursacht zunächst eine Abscheidung von Harz, welches sich jedoch in einer etwas grösseren Menge des Lösungsmittels (1 Thl. Balsam, 6 bis 7 Thle. Alkohol) fast vollständig wieder löst. 3 Thle. Perubalsam mischen sich klar mit 1 Thl. Schwefelkohlenstoff, fügt man jedoch dieser Lösung noch weitere 8 Thle. Schwefelkohlenstoff zu, so scheidet sich ein braunschwarzes, mehr als $1/3$ des angewendeten Balsams betragendes Harz aus. Der von dem Harze abgegossene Schwefelkohlenstoff ist nur schwach bräunlich gefärbt. Schüttelt man den Perubalsam bei mässiger Wärme wiederholt mit der 2- bis 3 fachen Menge Petroleumäther, so werden ihm, ohne dass sich dabei der Petroleumäther merklich färbt, etwa 55 bis 60 Proc. Cinnameïn (s. S. 768) entzogen, welches nach dem Verdunsten des Petroleumäthers als eine blassgelbliche, ölige, angenehm riechende Flüssigkeit zurückbleibt. In Aether, sowie in fetten und in ätherischen Oelen ist der Perubalsam nur theilweise löslich.

Der Perubalsam enthält etwa 55 bis 60 Proc. Zimmtsäure-Benzyläther (Cinnameïn), etwa 8 bis 10 Proc. freie Zimmtsäure, etwa 30 Proc. Harz, geringe Mengen von Benzoësäure-Benzyläther (s. S. 738) und viel-

leicht auch von Styrol (s. S. 764), von Styracin (s. S. 768), von Benzoësäure und von Benzylalkohol (s. S. 717). Das sogenannte Peruvin, welches bei der Zerlegung des Cinnameïns durch Kalilauge gebildet wird, besteht aus unreinem Benzylalkohol. Aetherisches Oel ist in dem Perubalsam nicht enthalten. Das in dem Perubalsam enthaltene Harz liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat neben Benzoësäure etwa 60 Proc. Protocatechusäure (s. S. 756), bei der trocknen Destillation dagegen ein Gemisch von Benzoësäure, Styrol und Toluol.

Der Perubalsam findet als innerliches und namentlich als äusserliches Arzneimittel Anwendung. Er dient ferner zur Herstellung von Parfüms und von Räuchermitteln.

Prüfung. Der Perubalsam wird wegen seines hohen Preises nicht selten mit Alkohol, fetten und ätherischen Oelen, Copaivabalsam, Storax, Benzoë und anderen Harzen verfälscht. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, den Geruch, das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff und gegen Petroleumäther (s. oben), sowie durch das specifische Gewicht. Letzteres beträgt bei den gegenwärtigen Handelssorten 1,135 bis 1,145 bei 15° C.; Perubalsam vom specifischen Gewicht 1,15 bis 1,16 findet sich nur noch sehr selten im Handel. Beimengungen von Alkohol, von fetten und ätherischen Oelen, sowie von Copaivabalsam würden das specifische Gewicht des Balsams vermindern.

Der nach dem freiwilligen Verdunsten des Petroleumätherauszuges (aus 1 bis 2 g Balsam) verbleibende ölige, gelblich gefärbte Rückstand, zeige bei gelindem Erwärmen keinen Geruch nach Terpentin, Storax oder Copaivabalsam und nehme auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure von 1,30 bis 1,33 specif. Gewicht, auch bei gelindem Erwärmen, keine blaue oder blaugrüne Färbung: Gurjunbalsam —, an.

Mit etwa der 100 fachen Menge Wasser der Destillation unterworfen, liefere der Perubalsam ein von ätherischem Oele freies Destillat: Copaivabalsam, Terpentin, ätherische Oele —. Die Lösung von 5 g des zu prüfenden Balsams in 50 g Alkohol erfordere 0,3 bis 0,4 g krystallisirten kohlensauren Natriums: $Na^2CO^3 + 10 H^2O$ (zuvor in wenig Wasser gelöst), oder 0,40 bis 0,50 g Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3-Gehalt zur Neutralisation.

Fettes Oel. Mischt man den Perubalsam innig mit der doppelten Menge concentrirter Schwefelsäure, so erhitzt sich die Masse unter Entwickelung von stechend riechenden Dämpfen. Wäscht man nach dem Erkalten die erstarrte Mischung durch Malaxiren so lange mit heissem Wasser aus, als letzteres noch gefärbt wird, so verbleibt bei reinem Perubalsam nach dem Erkalten eine feste, bröckliche, durchaus nicht schmierige Masse, wogegen dieselbe bei Anwesenheit von fettem Oel mehr oder minder klebrig, fettig oder schmierig erscheint.

Colophonium. Die Anwesenheit von Colophonium im Perubalsam verräth sich zunächst durch Verminderung des specifischen Gewichtes und durch eine Vermehrung der Dickflüssigkeit desselben. Beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure (s. oben) zeigt ächter Balsam eine in dünner Schicht schön kirschrothe Färbung, während Colophonium enthaltender, je nach dem Grade des Verfälschtseins, unter den gleichen Bedingungen eine bräunlichrothe oder dunkelbraune bis schwarze Mischung liefert. Letztere Färbungen treten besonders bei längerem Stehen deutlich hervor. Mischt man ferner 3 bis 5 Tropfen äch-

ten Perubalsams mit 2 bis 3 ccm Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3-Gehalt in einem Reagensglase durch kräftiges Schütteln, so entsteht unter Bildung eines dünnen, bald zusammenfallenden Schaumes eine braungraue, emulsionsartige Flüssigkeit, die auch nach tagelangem Stehen dünnflüssig bleibt. Ein Gehalt an Colophonium bewirkt zunächst die Entstehung eines dichten Schaumes, der je nach der Menge des Colophoniums eine bis mehrere Stunden lang stehen bleibt. Bei 20 Proc. Colophonium nimmt der Schaum das mehrfache Volum der Mischung ein; letztere färbt sich dabei grau und gesteht nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde derartig zu einer gelatinösen Masse, dass man das Reagensglas umdrehen kann, ohne dass etwas ausfliesst. Bei 5 Proc. Colophoniumzusatz vergehen mehrere Stunden, ehe die Mischung zu einem dicken Gallertklumpen gesteht (C. Grote).

Tolubalsam.

Balsamum tolutanum, Balsamum de Tolu.

Der Tolubalsam ist der Harzsaft von *Toluifera Balsamum* oder *Myroxylon toluiferum*, eines in Südamerika heimischen Baumes aus der Familie der Papilionaceen. Die Gewinnung desselben geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Copaivabalsams. Der Tolubalsam bildet im frischen Zustande eine gelbbraune, dickflüssige, in dünner Schicht durchsichtige Masse von angenehmem Geruche und aromatischem, nur wenig kratzendem Geschmacke. Bei längerer Aufbewahrung verliert er die Terpentinconsistenz und geht in eine feste, bisweilen krystallinische Harzmasse von bräunlicher, etwas ins Röthliche spielender Färbung über. Der Tolubalsam löst sich leicht in Alkohol von 90 bis 91 Proc., Chloroform, Aceton und Kali- oder Natronlauge. In Aether ist er nur theilweise löslich; in Petroleumäther und in Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich.

Der Tolubalsam enthält etwa 1 Proc. eines schwach rechtsdrehenden, bei 160 bis 170° C. siedenden, mit den Wasserdämpfen flüchtigen Kohlenwasserstoffs, $C^{10}H^{16}$ — Tolen —; etwa 1 Proc. eines Gemenges von Zimmtsäure-Benzyläther (s. S. 768), Benzoësäure-Benzyläther (s. S. 738) und Benzylalkohol (s. S. 717); wechselnde Mengen von freier Benzoësäure und freier Zimmtsäure, sowie Harze unbekannter Zusammensetzung. Bei der trocknen Destillation liefern letztere, neben anderen Producten, Toluol: $C^6H^5.CH^3$.

Der Tolubalsam findet eine ähnliche Verwendung wie der Perubalsam. Die Reinheit desselben ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und das Verhalten gegen Lösungsmittel (s. oben).

Flüssiger Storax.

Styrax, Storaxbalsam, *Styrax liquidus, Balsamum Styrax.*

Der flüssige Storax wird durch Ausschmelzen mittelst heissen Wassers aus der Rinde von *Liquidambar orientale*, eines in dem südlichen Theile von Kleinasien und in Nordsyrien heimischen Baumes gewonnen.

Er bildet eine zähe, dickflüssige, undurchsichtige, in Wasser untersinkende, graue oder bräunliche Masse von benzoëartigem Geruche und aromatischem, kratzendem Geschmacke. Der Storax ist meist mit etwas Wasser, welches geringe Mengen von Zimmtsäure und von Kochsalz enthält, vermischt. Entfernt man dasselbe durch Erwärmen, so geht er in eine klare, dunkelbraune Masse über. Selbst in dünner Schicht trocknet der Storax nur sehr langsam zu einer harzigen, klebrigen Masse ein. In Alkohol löst er sich zu einer trüben, dunkelbraunen, sauer reagirenden Flüssigkeit, aus der sich Pflanzenreste und andere Verunreinigungen abscheiden. Auch in Aether, Chloroform, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff ist er löslich. Petroleumäther, Terpentinöl und andere ätherische Oele lösen ihn nur zum Theil auf.

Der Storax besteht im Wesentlichen aus einem wechselnden Gemenge von Harz mit Zimmtsäureäthern verschiedener alkoholartiger Verbindungen. Derselbe enthält in sehr beträchtlicher Menge zwei alkoholartige, amorphe, als α- und β-Storesin: $C^{35}H^{58}O^{3}$, bezeichnete Körper und Zimmtsäureäther, sowie eine Natriumverbindung: $C^{35}H^{57}NaO^{3}$, letzterer Alkohole; Styrol (s. S. 764) 0,1 bis 5 Proc.; freie Zimmtsäure; Styracin (s. S. 768). In geringerer Menge kommen darin vor Zimmtsäure-Phenylpropyläther (s. S. 717); Zimmtsäure-Aethyläther (s. S. 768); eine nach Vanillin riechende und sich mit saurem schwefligsaurem Natrium verbindende, krystallisirbare, bei 65° C. schmelzende Substanz (Aethylvanillin?); ein wohlriechendes linksdrehendes Oel, $C^{10}H^{16}O$ (0,4 Proc.); kautschukartige Substanz und Harze. Ob in dem Storax Metastyrol (s. S. 764) und Zimmtsäure-Benzyläther (s. S. 768) vorkommt, ist zweifelhaft. Die Handelswaare enthält ausser vorstehenden Bestandtheilen meist noch 10 bis 20 Proc. Wasser und 10 bis 20 Proc. von Verunreinigungen, die in Alkohol von 90 bis 91 Proc. unlöslich sind.

Der flüssige Storax dient als äusserliches Arzneimittel, sowie zu Parfümeriezwecken.

Prüfung. Der Storax sei specifisch schwerer als Wasser, er sinke daher darin, selbst auch in der Wärme, unter; bei ächtem Balsam zeigen sich in letzterem Falle nur ganz vereinzelte, farblose Oeltröpfchen auf der Oberfläche. Die Menge des dem Storax beigemengten Wassers und der in Alkohol unlöslichen Unreinigkeiten übersteige 30 Proc. nicht. Löst man daher 10 Thle. des gleichmässig gemischten Storax in 10 bis 15 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. auf, filtrirt die trübe, sauer reagirende Lösung und verdampft dieselbe im Wasserbade, so müssen wenigstens 7 Thle. eines braunen, dickflüssigen Rückstandes verbleiben, welcher in Aether und Schwefelkohlenstoff bis auf wenige Flocken löslich ist.

Gereinigter Styrax, *Styrax liquidus depuratus*, wird durch Lösen des rohen Styrax in Alkohol oder Benzol, und Eindampfen der filtrirten Lösung bis zur Honigconsistenz dargestellt. Als *Styrax calamitus* finden sich die Pressrückstände von der Bereitung des flüssigen Styrax im Handel.

Ein dem flüssigen Storax ähnliches Product wird aus dem in Mexico und Guatemala heimischen Baume *Liquidambar styraciflua* gewonnen. Dieser als

Ambra liquida oder als *Liquidambar* oder als *Balsamum peruvianum album* bezeichnete Balsam bildet eine klare, halbflüssige, gelbbraune, sauer reagirende Masse von storaxartigem Geruche. Er enthält neben Harzen freie Zimmtsäure, freie Benzoësäure, Styracin und ätherisches Oel.

II. Hartharze.

Die Hartharze enthalten wenig oder gar kein ätherisches Oel und bilden in Folge dessen bei gewöhnlicher Temperatur feste, spröde, meist leicht zerreibliche Massen.

Fichtenharz.

Gemeines Harz, *Resina Pini.*

Als Fichtenharz kommt der am Stamme verschiedener Pinusarten, besonders von *Pinus abies*, erhärtete Harzsaft in den Handel. Die grössten Mengen dieses Harzes liefern Finnland und Russland, geringere Mengen der Schwarzwald und die Schweiz. Ein Theil desselben besteht aus dem nach Beendigung der alljährlichen Terpentingewinnung aus den Einschnitten der Bäume noch ausfliessenden und in denselben erhärtenden Harzsafte, welcher bei Wiederbeginn der Terpentingewinnung alsdann gesammelt wird. Dasselbe bildet unregelmässige, anfangs klebrige, allmälig spröde oder zerreiblich werdende, meist stark verunreinigte, amorphe Stücke von weisslicher, gelber oder röthlicher Farbe und von terpentinartigem Geruche. Es besteht aus einem wechselnden Gemenge von Abietinsäure: $C^{44}H^{66}O^{5}$ (s. unten), Terpentinöl und Wasser. Das sogenannte weisse Pech, *Pix alba s. resina alba*, besteht aus gemeinem, durch Umschmelzen mit Wasser und Coliren gereinigtem Fichtenharze. Je nach dem längeren oder kürzeren Schmelzen bildet es weisse oder gelbe, trübe, undurchsichtige, amorphe, spröde Massen von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche. Es unterscheidet sich von dem gemeinen Fichtenharze durch grössere Reinheit und durch einen geringeren Gehalt an Terpentinöl.

Als Galipot wird aus Westfrankreich der eingetrocknete Harzsaft von *Pinus Pinaster s. maritima* in den Handel gebracht. Das Galipot unterscheidet sich in dem Aeusseren von dem gemeinen Fichtenharze durch seine krystallinische Beschaffenheit und seinen balsamischen Geruch. Es besteht aus einem wechselnden Gemenge von krystallinischer Pimarsäure: $C^{20}H^{30}O^{2}$, amorpher Harzsäure (Pininsäure), Terpentinöl und Wasser.

Zur Darstellung der Pimarsäure behandelt man Galipot in der Kälte mit einem Gemische aus 6 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether, um den grössten Theil der amorphen Pininsäure und des Terpentinöles zu entfernen, und krystallisirt alsdann den Rückstand aus kochendem Alkohol um. Nach

mehrtägigem Stehen ihrer alkoholischen Lösung scheidet sich die Pimarsäure daraus in harten, weissen, krystallinischen Krusten ab. Sie ist eine einbasische Säure, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether ist. (10 Thle. Alkohol von 90 Proc. lösen bei 15° C. 1 Thl. Pimarsäure.) Sie schmilzt bei 125° C. *). Bei der Destillation im Vacuum geht die Pimarsäure in die isomere Sylvinsäure über. Das Ammonium- und das Natriumsalz der Pimarsäure sind krystallisirbar. Die Pimarsäure büsst leicht ihre Krystallisationsfähigkeit, häufig schon beim Aufbewahren, ein und geht in Folge dessen in eine isomere, amorphe Harzsäure, die Pininsäure, über.

Durch Umschmelzen mit Wasser und Coliren wird das Galipot in das sogenannte Burgunder Harz oder das Burgunder Pech, *Resina pini burgundica*, übergeführt, welches im Wesentlichen in seinen Eigenschaften dem aus dem gemeinen Fichtenharze dargestellten weissen Pech entspricht. Ein dem Burgunder Pech sehr ähnliches Product wird als gekochter Terpentin, *Terebinthina cocta*, in den Handel gebracht. Letzterer verbleibt als Rückstand bei der Terpentinölgewinnung durch Destillation von Terpentin mit Wasser.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des gemeinen Fichtenharzes und des Galipots, sowie die des daraus dargestellten weissen- und Burgunder Peches, ergiebt sich durch das Aeussere, die helle Farbe und die möglichst vollständige Löslichkeit in erwärmtem Alkohol. Die frische Bruchfläche derselben zeige keine Wassertröpfchen. Der Gehalt an Wasser betrage weniger als 10 Proc. Zur Bestimmung desselben trockne man eine gewogene Menge einer zerkleinerten Durchschnittsprobe bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder über Chlorcalcium bis zum constanten Gewichte. Bei 100° verliert das Harz ausser Wasser auch Terpentinöl.

Das Fichtenharz etc. dient als Zusatz zu Pflastern, Seifen und Ceraten, sowie zum Pechen der Bierfässer.

Colophonium.

Geigenharz, *Resina Colophonium*, *Colophonium*.

Als Colophonium bezeichnet man das von Wasser und von ätherischem Oele durch längeres Erhitzen vollständig befreite Harz der verschiedenen Pinusarten. In grossem Maassstabe geschieht die Gewinnung des Colophoniums in Amerika, wo der Terpentin behufs Darstellung von Terpentinöl (s. S. 813) in kupfernen Blasen, ohne Zusatz von Wasser, so lange der directen Destillation unterworfen wird, als noch Oel übergeht. Hierauf wird der dünnflüssige, klare Destillationsrückstand aus den Blasen abgelassen, colirt, in Fässer gegossen und nach dem Erstarren direct zum Versandt gebracht.

Das Colophonium bildet je nach dem Grade der Erhitzung, welche bei seiner Darstellung zur Anwendung gelangte, eine durchsichtig-blassgelbe oder durchscheinend-braungelbe, spröde, glasglänzende, fast geruch-

*) Nach anderen Angaben bei 149° C.

und geschmacklose Masse, von grossmuscheligem Bruche. Sein specif. Gewicht beträgt 1,07 bis 1,08. Gegen 80° C. erweicht es und schmilzt bei 90 bis 100° C., bisweilen auch erst bei 120 bis 130° C. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Lösungen zeigen schwache Fluorescenz. In Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Benzin löst es sich nur theilweise. Die Lösung des Colophoniums in absolutem Alkohol besitzt neutrale Reaction; erst nach der Verdünnung mit Wasser tritt saure Reaction ein. Von Kali- und Natronlauge wird es gelöst unter Bildung von Harzseifen. Mit Fetten, Bleipflaster und Wachs lässt es sich zusammenschmelzen.

Das Colophonium besteht fast vollständig aus einem amorphen Körper der Formel $C^{44}H^{62}O^4$, welcher als das Anhydrid der Abietinsäure: $C^{44}H^{64}O^5$, aufzufassen ist. Wird das Colophonium im zerkleinerten Zustande mit Alkohol von 70 Proc. übergossen, so verwandelt es sich allmälig durch Wasseraufnahme in ein sandiges Krystallpulver von Abietinsäure (s. unten):

$$C^{44}H^{62}O^4 + H^2O = C^{44}H^{64}O^5$$

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Colophonium zu Isophtalsäure (s. S. 741), Trimellithsäure (s. S. 742), Terebinsäure (s. S. 394) und anderen Producten, durch Chromsäure zu Essigsäure und wenig Trimellithsäure, durch übermangansaures Kalium zu Kohlensäureanhydrid, Essigsäure und Ameisensäure oxydirt. Bei der trocknen Destillation des Colophoniums bilden sich zahlreiche, zum Theil gasförmige, zum Theil flüssige Producte.

Die flüchtigsten Antheile des flüssigen Colophoniumdestillationsproductes finden als Harzessenz oder Harzspiritus, die höher siedenden, dickflüssigen, durch eine stark blaue Fluorescenz ausgezeichneten Oele als Harzöl technische Verwendung. Die Harzessenz besteht im Wesentlichen aus einem Gemische von Kohlenwasserstoffen aus der Reihe der Paraffine (z. B. C^7H^{16}), der Olefine (z. B. C^7H^{14}); der aromatischen Verbindungen (z. B. Toluol, Isoxylol, Meta-Isocymol) und der Terpene $C^{10}H^{16}$ mit Isobutylaldehyd und anderen sauerstoffhaltigen, nur unvollkommen bekannten Verbindungen (Colophonon, Colophonin, Retinol, Resineïn etc.). Das Harzöl scheint aus einem Gemenge flüssiger hochsiedender Terpene mit festen, nicht näher bekannten Körpern (Metanaphtalin oder Resisteren) zu bestehen. Das rohe Destillationsproduct des Colophoniums enthält, ausser obigen Körpern, Essigsäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und bis zu 25 Proc. Abietinsäure.

Bei der Destillation mit Aetzkalk liefert das Colophonium, ausser gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Aceton, Amylen und einen bei 95° C. siedenden Körper $C^5H^{10}O$. Mit Zinkstaub destillirt, liefert das Colophonium und die Abietinsäure Toluol, Naphtalin, Methyl-Aethylbenzol, Methylnaphtalin, Methylanthracen etc.

Das Colophonium findet ausgedehnte Verwendung. Es dient zur Herstellung von Pflastern, Salben, Firnissen, Kitten, Harzseifen, Harzessenz, Harzöl etc., sowie zum Auspechen der Bierfässer. Beim Löthen der Metalle dient es als Reductionsmittel.

Prüfung. Die Brauchbarkeit des Colophoniums giebt sich durch die helle Farbe, die Durchsichtigkeit und die vollständige Löslichkeit in warmem Alkohol zu erkennen.

Abietinsäure: $C^{44}H^{64}O^{5}$ (Abietsäure, früher auch Sylvinsäure genannt). Zur Darstellung dieser Säure übergiesst man zerkleinertes Colophonium mit Alkohol von 70 Proc., giesst nach zwei Tagen die Flüssigkeit von dem Rückstande ab, wäscht letzteren 2- bis 3 mal mit schwachem Weingeist nach und löst alsdann die abgepresste krystallinische Masse in möglichst wenig Eisessig. Die allmälig ausgeschiedenen harten Krusten sind hierauf in heissem Alkohol zu lösen, die Lösung mit etwas Wasser zu versetzen und umzurühren, worauf sie alsbald zu einem Brei feiner Krystallschuppen erstarrt. Die Abietinsäure bildet eine weisse, lockere, aus feinen Krystallblättchen bestehende Masse, welche je nach der Art der Darstellung einen verschiedenen Schmelzpunkt (139 bis 165° C.) besitzt. Natriumamalgam führt in alkoholischer Lösung die Abietinsäure in Hydroabietinsäure: $C^{44}H^{66}O^{5}$, über, welche in fettglänzenden Blättchen krystallisirt. Wird die alkoholische Lösung der Abietinsäure mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt, so scheiden sich allmälig Krystalle von Sylvinsäure: $C^{20}H^{30}O^{2}$, aus, während eine amorphe Säure, $C^{24}H^{36}O^{4}$ (?) (Sylvinolsäure) in Lösung bleibt. Die Abietinsäure ist eine zweibasische Säure. Die Alkalisalze derselben (durch Neutralisation der alkoholischen Lösung mit ätzenden Alkalien darstellbar) bilden nach dem Trocknen spröde, amorphe, in Wasser lösliche Massen, die übrigen Salze (durch doppelte Zersetzung darstellbar) amorphe, in Wasser unlösliche Verbindungen.

Benzoë.
Benzoë, Resina Benzoë.

Die Benzoë ist ein Harz, welches in Siam, Java, Sumatra und Borneo theils durch freiwilliges Ausfliessen, theils durch Einschneiden der Rinde von *Styrax Benzoïn*, einer baumartigen Styracee, gewonnen wird. Die äussere Beschaffenheit der Benzoë ist bei den verschiedenen Handelssorten eine sehr verschiedene. Dieselbe besteht meist aus einer graubraunen, porösen, leicht zerreiblichen, vanilleartig riechenden Masse, in welche heller gefärbte, unregelmässige Körner von $^1/_2$ bis 2 cm Durchmesser und milchweissem Bruche (Mandeln) eingebettet sind. Die Benzoë besitzt einen balsamischen Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt sie (gegen 100° C.) und entwickelt Dämpfe von Benzoësäure. Kochendes Wasser entzieht ihr einen Theil der darin enthaltenen Benzoësäure. In der fünffachen Menge Alkohol löst sie sich bis auf eine geringe Menge von Unreinigkeiten zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auf, die durch Wasserzusatz milchig getrübt wird. Die Hauptmasse der Benzoë (etwa 80 Proc.) besteht aus einem amorphen Harzgemische, welches beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Anderem Brenzcatechin (s. S. 707), Paraoxybenzoësäure (s. S. 753) und Protocatechusäure (s. S. 756) liefert. Ausser jenen Harzen enthält sie 8 bis 18 Proc. freie Benzoësäure, Spuren von ätherischem Oel und von Vanillin (s. S. 725). Einzelne Benzoësorten enthalten neben Benzoësäure auch grössere oder geringere Mengen von Zimmtsäure.

Bei der trocknen Destillation liefert die Benzoë neben anderen Producten Benzoësäure und Styrol, bei der Destillation mit Zinkstaub besonders Toluol. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Benzoë mit schön rother Farbe.

Die Benzoë dient zum Räuchern, sowie zur Darstellung von Benzoësäure (s. S. 730) und von Benzoëtinctur (1 Thl. Benzoë, 5 Thle. Alkohol von 90 bis 91 Proc.).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der Benzoë ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und die Löslichkeit in Alkohol. Der Gehalt an Benzoësäure betrage nicht weniger als 10 Proc. Zur Ermittelung des Benzoësäuregehaltes bestimme man die Ausbeute, welche eine Durchschnittsprobe von 20 bis 30 g an *Acidum benzoïcum crystallisatum* (s. S. 731) liefert. Die gewonnene Benzoësäure sei frei von Zimmtsäure (s. S. 734).

Drachenblut, *Sanguis draconis*, ist das aus den Früchten von *Calamus Draco* oder *Daemonorops Draco* freiwillig austretende Harz. Es bildet eine braunrothe, meist in Stangen geformte, spröde Masse mit schön rothem Bruche, welche in Alkohol, Benzol, Chloroform und in ätzenden Alkalien löslich ist. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einem rothen Harze, welches beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Anderem Phloroglucin (s. S. 715), Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure (s. S. 753), Protocatechusäure (s. S. 756) und Oxalsäure liefert. Obschon das Drachenblut beim Erhitzen Benzoësäure abgiebt, so scheint dieselbe doch nicht im freien Zustande darin enthalten zu sein. Bei der trocknen Destillation liefert es Toluol, Styrol, Benzoësäure und andere Körper.

Das Drachenblut dient zum Färben von Harzfirnissen.

Acaroidharz, Botanybayharz, das Harz der Rinde von *Xantorhoea hastilis*, einer in Neu-Holland heimischen Liliacee, ist eine gelbe, zerreibliche Masse von balsamischem Geruche. Es löst sich in Alkohol, Aether und in ätzenden Alkalien; letztere Lösung enthält benzoësaures und zimmtsaures Salz. Bei der trocknen Destillation liefert es Benzol, Phenol, Styrol, Benzoësäure und Zimmtsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat Paraoxybenzoësäure und Protocatechusäure. Salpetersäure erzeugt daraus grosse Mengen von Pikrinsäure.

Guajakharz, *Resina Guajaci*, wird in Westindien durch Ausschmelzen oder Auskochen des Kernholzes von *Guajacum officinale*, welches etwa 25 Proc. davon enthält, gewonnen. Es bildet dunkelgrüne bis braunschwarze, haselnussbis wallnussgrosse, spröde Massen mit muschligem, glasglänzendem Bruche. Es besitzt einen schwachen, etwas an Benzoë erinnernden Geruch und einen scharfen, kratzenden Geschmack. In Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und in ätzenden Alkalien ist es löslich. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer. Durch oxydirende Agentien, z. B. Eisenchlorid, salpetrige Säure, Ozon, Chlor, Chromsäure, färbt sich das Guajakharzpulver und seine alkoholische Lösung intensiv blau. Das Guajakharz enthält 70,3 Proc. amorpher Guajakonsäure: $C^{19}H^{12}O^6$; 10,5 Proc. krystallisirbarer Guajakharzsäure: $C^{20}H^{26}O^4$; 9,8 Proc. amorphen Guajak-Betaharzes: $C^{20}H^{12}O^6$; 3,7 Proc. Gummi, sowie geringe Mengen von Guajakgelb, Guajak- oder Guajacylsäure und Aschenbestandtheilen. Von obigen Bestandtheilen wird nur die Guajakonsäure durch oxydirende Agentien blau gefärbt. Bei der trocknen Destillation liefert das Guajakharz Guajacol (s. S. 708), Kreosol (s. S. 712), Guajacen: C^5H^8O (eine bei 118° C. siedende, nach Bittermandelöl riechende, aus dem Aldehyd der Methylcrotonsäure (s. S. 518) bestehende Flüssigkeit), und Pyroguajacin: $C^{19}H^{22}O^3$. Letztere Verbindung bildet irisirende, geruchlose, bei 183° C. schmel-

zende Blättchen, welche durch Eisenchlorid grün, durch Schwefelsäure allmälig blau gefärbt werden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat werden aus dem Guajakharz flüchtige Fettsäuren, Protocatechusäure und andere Körper gebildet.

Das Guajakharz findet beschränkte arzneiliche Anwendung. In alkoholischer Lösung bildet es im Verein mit Kupfersulfat ein sehr empfindliches Reagens auf Blausäure (s. S. 533).

Mastix, *Resina Mastiche*, wird auf der Insel Chios durch Einschneiden der Rinde von *Pistacia lentiscus* gewonnen. Es bildet rundliche, meist erbsengrosse, gelbliche, aussen bestaubte, durchsichtige, spröde Körner, welche beim Kauen erweichen. Beim Erwärmen entwickelt das Mastix einen angenehm-balsamischen Geruch. In Alkohol ist es nur theilweise löslich. Es enthält Spuren von ätherischem Oel, 80 bis 90 Proc. eines sauren, in kaltem Alkohol löslichen Harzes (Mastixsäure: $C^{20}H^{32}O^{2}$) und 10 bis 20 Proc. indifferenten, in kochendem Alkohol löslichen Masticins. Das Mastix dient zum Räuchern, zur Herstellung von Firniss, von Lack, von Kitt etc.

Sandarak, *Sandaraca, Resina Sandaraca*, fliesst freiwillig oder in Folge von Einschnitten aus dem Stamm von *Callitris quadrivalvis*, einer in Algier wachsenden Cupressinee. Der Sandarak bildet tropfenförmige, länglich-runde, gelbliche, weiss bestaubte, durchscheinende Körner mit glasglänzendem Bruche. Beim Kauen erweicht er nicht. Erhitzt, verbreitet er einen angenehmen Geruch. In kaltem Alkohol ist er nur zum Theil, in heissem Alkohol und in Terpentinöl vollständig löslich. Der Sandarak besteht im Wesentlichen aus drei Harzen, die nach ihrer Löslichkeit in Alkohol als α-, β- und γ-Harz unterschieden werden. Gleichzeitig enthält er geringe Mengen eines in Wasser löslichen Bitterstoffes. Der Sandarak dient zum Räuchern und zur Darstellung von Firniss.

Dammarharz, *Resina Dammarae*, ist das Harz von *Dammara orientalis*, einer auf den Molukken einheimischen Conifere. Dasselbe bildet rundliche, mehrere Centimeter grosse, farblose oder gelbliche, durchsichtige, leicht zerreibliche Massen mit muschligem, glasglänzendem Bruche. Es ist härter als Colophonium, weicher jedoch als Copal. In kaltem Alkohol und in Aether ist es nur theilweise löslich. Das Dammarharz enthält Spuren von ätherischem Oel, etwa 80 Proc. eines sauren, nur sehr unvollkommen studirten Harzes (Dammarylsäure) und etwa 20 Proc. eines indifferenten Harzes $(C^{10}H^{16})^{n}$. Das Dammarharz dient zur Darstellung von Lack.

Copal. Als Copal bezeichnet man eine Anzahl von Harzen, deren Abstammung nur zum Theil bekannt ist. Dieselben kennzeichnen sich durch grosse Härte, hohen Schmelzpunkt und durch Widerstandsfähigkeit gegen die allgemeinen Lösungsmittel der Harze. Besonders sind es die an der Ost- und Westküste von Afrika und in Südamerika wachsenden Bäume der Gattung *Hymenaea, Trachylobium, Vouapa* und *Guiburtia*, Familie der Caesalpiniaceen, welche die grösste Menge des Copals liefern (ostafrikanischer, westafrikanischer und südamerikanischer Copal). Auch das Harz der in Neu-Seeland und in Caledonien heimischen Conifere *Dammara australis* (Kowrie- oder Kouri-Copal), sowie das Harz der in Ostindien wachsenden Dipterocarpee *Valeria indica* (Manilla-Copal) wird als Copal in den Handel gebracht. Das Aussehen des Copals *), das specif. Gewicht (1,05 bis 1,15), sowie das Verhalten desselben gegen Lösungsmittel ist je nach der Sorte ein sehr verschiedenes. Einige

---

*) Hierüber sind die ausführlichen Lehrbücher der Pharmacognosie, besonders Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, zu befragen.

Copalsorten lösen sich zum grössten Theil in ätherischen Oelen, kochendem Alkohol, Aceton, Aether und Chloroform, andere quellen in diesen Lösungsmitteln nur auf und wieder andere werden kaum merklich davon angegriffen. Die Widerstandsfähigkeit der Copale gegen Lösungsmittel wird aufgehoben durch lange Aufbewahrung im gepulverten Zustande an der Luft oder durch längeres Schmelzen. In erwärmter Kali- oder Natronlauge, sowie in alkoholischem Ammoniak sind die Copale löslich. Die Copale bestehen aus Gemengen von Harzen, welche sich in ihrer Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^{16}O$ mehr oder minder nähern.

Der Copal dient zur Darstellung von Firnissen und Lacken, sowie in besonders schönen, durchsichtigen, harten Stücken zur Herstellung von Schmuckgegenständen, Schnitzereien etc. Von dem Bernstein unterscheidet sich der Copal besonders dadurch, dass er bei der trocknen Destillation (Erhitzen in einem langen, engen Röhrchen) keine Bernsteinsäure liefert (s. Bernstein).

Animeharz, *Resina Anime*, wird durch Einschnitte aus dem Stamme von *Hymenaea Courbaril*, einer in Westindien und in Südamerika heimischen Caesalpiniacee gewonnen. Es bildet unregelmässige, blassgelbe, leicht zerreibliche Stücke mit glasigem Bruche. Es riecht und schmeckt balsamisch. Es enthält 2,4 Proc. ätherischen Oeles, 54 Proc. amorphen, in kaltem Alkohol löslichen Harzes und 42 Proc. krystallisirbaren, in kochendem Alkohol löslichen Harzes: $C^{20}H^{32}O$ (?). Das Animeharz dient zum Räuchern, bisweilen auch als Zusatz zu Firnissen.

Elemiharz, *Elemi*, *Gummi* s. *resina Elemi*, ist der erhärtete Harzsaft von *Amyris Plumieri*, *Icica Icicariba* und anderer nicht näher bekannter, in Mexico (Yukatan), Westindien, Südamerika und Manila heimischer Bäume aus der Familie der Burseraceen. Dasselbe bildet unregelmässige, harte oder klebrige, etwas durchscheinende Massen von grünlich-gelber oder gelber Farbe und von starkem, eigenthümlichem Geruche. Es ist leicht schmelzbar und in kochendem Weingeist löslich. Das Elemiharz enthält etwa 10 Proc. eines ätherischen, im Wesentlichen aus Terpenen bestehenden Oeles, 60 bis 70 Proc. amorphen, in kaltem Weingeist löslichen Harzes, 20 bis 25 Proc. krystallisirbaren, in kochendem Weingeist löslichen, bei 177° C. schmelzenden Amyrins: $C^{25}H^{42}O$, sowie geringe Mengen von krystallisirbarer Elemisäure: $C^{35}H^{46}O^4$, von krystallisirbarem Bryoïdin: $C^{20}H^{38}O^3$, und von einem nicht näher bekannten Bitterstoffe.

Das Elemiharz dient zur Herstellung von Salben, Pflastern und Firnissen.

Lack, *Resina Laccae*. Aus den jungen Zweigen von *Croton* s. *Aleurites laccifera*, von *Butea frondosa*, sowie von verschiedenen Ficus-, Zizyphus- und Mimosaarten Ostindiens wird durch den Stich der befruchteten Weibchen der Lackschildlaus (*Coccus Lacca*) ein braunrothes Harz ausgeschieden, welches die Thiere und deren Eier umhüllt und in Folge dessen die Oberfläche der Zweige als eine warzige Kruste umgiebt. Die mit einer derartigen Harzkruste überzogenen Zweige kommen als Stocklack, *Lacca in baculis*, in den Handel. Der von den Zweigen abgeklopfte, etwa erbsengrosse, unregelmässige Stücke bildende, häufig durch Abwaschen mit verdünnter Lauge zum Theil von Farbstoff befreite Lack führt den Namen Körnerlack, *Lacca in granis*, der in Kuchen oder Brode geformte den Namen Klumpenlack, *Lacca in massis*. Der naturelle Lack enthält etwa 70 bis 80 Proc. Harze, etwa 10 Proc. eines carminartigen Farbstoffes (*Lack-dye*), 4,5 bis 6 Proc. Wachs, 2 bis 5 Proc. Pflanzenleim, geringe Mengen einer in Wasser löslichen, krystallisirbaren Säure (Lacksäure), sowie wechselnde Mengen fremder Stoffe. Der vor dem Aus-

schlüpfen der jungen Schildläuse gesammelte Lack ist reicher an Farbstoff, als der nach dem Ausschlüpfen gesammelte. Dieser Farbstoff kann dem Harze durch Ausziehen mit schwacher Sodalösung entzogen und aus letzterer Lösung durch Alaun in Gestalt eines schön rothen Farbenlackes (Lack-lack, Indischer Lack) abgeschieden werden.

Als Schellack, *Lacca in tabulis,* bezeichnet man den von Farbstoff grösstentheils befreiten (durch Waschen mit verdünnter Lauge), geschmolzenen, colirten und durch Ausgiessen auf Pisangblättern zu dünnen Tafeln geformten Lack. Derselbe bildet hellgelb bis dunkelbraun gefärbte, harte, spröde, durchscheinende, blättrige Massen, welche beim Erhitzen einen angenehmen Geruch verbreiten. In heissem Weingeist ist er vollständig, in kaltem Weingeist zum grössten Theil ($^9/_{10}$) löslich. Aether entzieht dem Schellack wenig mehr als 5 Proc. Von der Lösung der Aetzalkalien, der Alcalicarbonate und des Borax wird er, namentlich in der Wärme, vollständig gelöst. Der Schellack besteht aus 90,5 Proc. amorphen Harzes, 0,5 Proc. Farbstoff, 4 Proc. Wachs und etwa 3 Proc. Pflanzenleim. In dem rohen Schellack finden sich geringe Mengen einer dem Sarkosin (s. S. 301) ähnlichen Säure (Sarkosinsäure?).

Der Schellack dient zur Herstellung von spirituösen Lacken, von Firnissen, von Politur, von Siegellack, sowie im gepulverten Zustande als Zusatz zu Feuerwerkskörpern. Das Bleichen des Schellacks wird bewirkt durch Entfärbung seiner heissen, alkoholischen Lösung mittelst Thierkohle oder durch Einwirkung von Chlor oder von unterchlorigsaurem Natrium auf die Lösung desselben in Natronlauge.

Der Schellack wird um so höher geschätzt, je heller er gefärbt und je durchscheinender er ist. Zusätze von Colophonium und von ähnlichen Harzen lassen sich durch Behandlung des Harzpulvers mit Aether erkennen, welcher von reinem Schellack nur etwa 5 Proc. auszieht, Colophonium aber vollständig löst. In Harzgemischen oder Firnissen lässt sich ungebleichter Schellack leicht durch den darin enthaltenen Farbstoff nachweisen. Zu diesem Zwecke extrahirt man das zu prüfende Gemisch mit erwärmter Salzsäure und versetzt den filtrirten Auszug mit Ammoniak im Ueberschuss. Der Coccusfarbstoff des Schellacks zeigt sich alsdann durch eine eintretende Violettfärbung an.

Jalapenharz.

Resina Jalapae.

Die Jalapenknollen enthalten je nach ihrer Qualität 10 bis 18 Proc. Harz, welches durch Extraction mit Alkohol leicht daraus gewonnen werden kann.

Darstellung. 1 Thl. grob gepulverter Jalapenknollen werde in einem verschliessbaren Gefässe mit 4 Thln. Alkohol von 90 Proc. übergossen und 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln bei mässiger Wärme digerirt. Nach dem Erkalten werde colirt, der Rückstand ausgepresst und von Neuem mit 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. extrahirt. Von den gemischten und filtrirten Auszügen werde hierauf der Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende Harz so lange mit heissem Wasser gewaschen, als letzteres noch gefärbt wird, und schliesslich das Harz im Dampfbade unter Umrühren soweit ausgetrocknet, dass es nach dem Erkalten zerreiblich ist.

ten Perubalsams mit 2 bis 3 ccm Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3-Gehalt in einem Reagensglase durch kräftiges Schütteln, so entsteht unter Bildung eines dünnen, bald zusammenfallenden Schaumes eine braungraue, emulsionsartige Flüssigkeit, die auch nach tagelangem Stehen dünnflüssig bleibt. Ein Gehalt an Colophonium bewirkt zunächst die Entstehung eines dichten Schaumes, der je nach der Menge des Colophoniums eine bis mehrere Stunden lang stehen bleibt. Bei 20 Proc. Colophonium nimmt der Schaum das mehrfache Volum der Mischung ein; letztere färbt sich dabei grau und gesteht nach $1/4$ bis $1/2$ Stunde derartig zu einer gelatinösen Masse, dass man das Reagensglas umdrehen kann, ohne dass etwas ausfliesst. Bei 5 Proc. Colophoniumzusatz vergehen mehrere Stunden, ehe die Mischung zu einem dicken Gallertklumpen gesteht (C. Grote).

Tolubalsam.

Balsamum tolutanum, *Balsamum de Tolu.*

Der Tolubalsam ist der Harzsaft von *Toluifera Balsamum* oder *Myroxylon toluiferum*, eines in Südamerika heimischen Baumes aus der Familie der Papilionaceen. Die Gewinnung desselben geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Copaivabalsams. Der Tolubalsam bildet im frischen Zustande eine gelbbraune, dickflüssige, in dünner Schicht durchsichtige Masse von angenehmem Geruche und aromatischem, nur wenig kratzendem Geschmacke. Bei längerer Aufbewahrung verliert er die Terpentinconsistenz und geht in eine feste, bisweilen krystallinische Harzmasse von bräunlicher, etwas ins Röthliche spielender Färbung über. Der Tolubalsam löst sich leicht in Alkohol von 90 bis 91 Proc., Chloroform, Aceton und Kali- oder Natronlauge. In Aether ist er nur theilweise löslich; in Petroleumäther und in Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich.

Der Tolubalsam enthält etwa 1 Proc. eines schwach rechtsdrehenden, bei 160 bis 170° C. siedenden, mit den Wasserdämpfen flüchtigen Kohlenwasserstoffs, $C^{10}H^{16}$ — Tolen —; etwa 1 Proc. eines Gemenges von Zimmtsäure-Benzyläther (s. S. 768), Benzoësäure-Benzyläther (s. S. 738) und Benzylalkohol (s. S. 717); wechselnde Mengen von freier Benzoësäure und freier Zimmtsäure, sowie Harze unbekannter Zusammensetzung. Bei der trocknen Destillation liefern letztere, neben anderen Producten, Toluol: $C^6H^5.CH^3$.

Der Tolubalsam findet eine ähnliche Verwendung wie der Perubalsam. Die Reinheit desselben ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und das Verhalten gegen Lösungsmittel (s. oben).

Flüssiger Storax.

Styrax, Storaxbalsam, *Styrax liquidus*, *Balsamum Styrax.*

Der flüssige Storax wird durch Ausschmelzen mittelst heissen Wassers aus der Rinde von *Liquidambar orientale*, eines in dem südlichen Theile von Kleinasien und in Nordsyrien heimischen Baumes gewonnen.

Er bildet eine zähe, dickflüssige, undurchsichtige, in Wasser untersinkende, graue oder bräunliche Masse von benzoëartigem Geruche und aromatischem, kratzendem Geschmacke. Der Storax ist meist mit etwas Wasser, welches geringe Mengen von Zimmtsäure und von Kochsalz enthält, vermischt. Entfernt man dasselbe durch Erwärmen, so geht er in eine klare, dunkelbraune Masse über. Selbst in dünner Schicht trocknet der Storax nur sehr langsam zu einer harzigen, klebrigen Masse ein. In Alkohol löst er sich zu einer trüben, dunkelbraunen, sauer reagirenden Flüssigkeit, aus der sich Pflanzenreste und andere Verunreinigungen abscheiden. Auch in Aether, Chloroform, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff ist er löslich. Petroleumäther, Terpentinöl und andere ätherische Oele lösen ihn nur zum Theil auf.

Der Storax besteht im Wesentlichen aus einem wechselnden Gemenge von Harz mit Zimmtsäureäthern verschiedener alkoholartiger Verbindungen. Derselbe enthält in sehr beträchtlicher Menge zwei alkoholartige, amorphe, als α- und β-Storesin: $C^{35}H^{58}O^{3}$, bezeichnete Körper und Zimmtsäureäther, sowie eine Natriumverbindung: $C^{35}H^{57}NaO^{3}$, letzterer Alkohole; Styrol (s. S. 764) 0,1 bis 5 Proc.; freie Zimmtsäure; Styracin (s. S. 768). In geringerer Menge kommen darin vor Zimmtsäure-Phenylpropyläther (s. S. 717); Zimmtsäure-Aethyläther (s. S. 768); eine nach Vanillin riechende und sich mit saurem schwefligsaurem Natrium verbindende, krystallisirbare, bei 65° C. schmelzende Substanz (Aethylvanillin?); ein wohlriechendes linksdrehendes Oel, $C^{10}H^{16}O$ (0,4 Proc.); kautschukartige Substanz und Harze. Ob in dem Storax Metastyrol (s. S. 764) und Zimmtsäure-Benzyläther (s. S. 768) vorkommt, ist zweifelhaft. Die Handelswaare enthält ausser vorstehenden Bestandtheilen meist noch 10 bis 20 Proc. Wasser und 10 bis 20 Proc. von Verunreinigungen, die in Alkohol von 90 bis 91 Proc. unlöslich sind.

Der flüssige Storax dient als äusserliches Arzneimittel, sowie zu Parfümeriezwecken.

Prüfung. Der Storax sei specifisch schwerer als Wasser, er sinke daher darin, selbst auch in der Wärme, unter; bei ächtem Balsam zeigen sich in letzterem Falle nur ganz vereinzelte, farblose Oeltröpfchen auf der Oberfläche. Die Menge des dem Storax beigemengten Wassers und der in Alkohol unlöslichen Unreinigkeiten übersteige 30 Proc. nicht. Löst man daher 10 Thle. des gleichmässig gemischten Storax in 10 bis 15 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. auf, filtrirt die trübe, sauer reagirende Lösung und verdampft dieselbe im Wasserbade, so müssen wenigstens 7 Thle. eines braunen, dickflüssigen Rückstandes verbleiben, welcher in Aether und Schwefelkohlenstoff bis auf wenige Flocken löslich ist.

Gereinigter Styrax, *Styrax liquidus depuratus*, wird durch Lösen des rohen Styrax in Alkohol oder Benzol, und Eindampfen der filtrirten Lösung bis zur Honigconsistenz dargestellt. Als *Styrax calamitus* finden sich die Pressrückstände von der Bereitung des flüssigen Styrax im Handel.

Ein dem flüssigen Storax ähnliches Product wird aus dem in Mexico und Guatemala heimischen Baume *Liquidambar styraciflua* gewonnen. Dieser als

ten Perubalsams mit 2 bis 3 ccm Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3-Gehalt in einem Reagensglase durch kräftiges Schütteln, so entsteht unter Bildung eines dünnen, bald zusammenfallenden Schaumes eine braungraue, emulsionsartige Flüssigkeit, die auch nach tagelangem Stehen dünnflüssig bleibt. Ein Gehalt an Colophonium bewirkt zunächst die Entstehung eines dichten Schaumes, der je nach der Menge des Colophoniums eine bis mehrere Stunden lang stehen bleibt. Bei 20 Proc. Colophonium nimmt der Schaum das mehrfache Volum der Mischung ein; letztere färbt sich dabei grau und gesteht nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde derartig zu einer gelatinösen Masse, dass man das Reagensglas umdrehen kann, ohne dass etwas ausfliesst. Bei 5 Proc. Colophoniumzusatz vergehen mehrere Stunden, ehe die Mischung zu einem dicken Gallertklumpen gesteht (C. Grote).

Tolubalsam.

Balsamum tolutanum, Balsamum de Tolu.

Der Tolubalsam ist der Harzsaft von *Toluifera Balsamum* oder *Myroxylon toluiferum*, eines in Südamerika heimischen Baumes aus der Familie der Papilionaceen. Die Gewinnung desselben geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Copaivabalsams. Der Tolubalsam bildet im frischen Zustande eine gelbbraune, dickflüssige, in dünner Schicht durchsichtige Masse von angenehmem Geruche und aromatischem, nur wenig kratzendem Geschmacke. Bei längerer Aufbewahrung verliert er die Terpentinconsistenz und geht in eine feste, bisweilen krystallinische Harzmasse von bräunlicher, etwas ins Röthliche spielender Färbung über. Der Tolubalsam löst sich leicht in Alkohol von 90 bis 91 Proc., Chloroform, Aceton und Kali- oder Natronlauge. In Aether ist er nur theilweise löslich; in Petroleumäther und in Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich.

Der Tolubalsam enthält etwa 1 Proc. eines schwach rechtsdrehenden, bei 160 bis 170° C. siedenden, mit den Wasserdämpfen flüchtigen Kohlenwasserstoffs, $C^{10}H^{16}$ — Tolen —; etwa 1 Proc. eines Gemenges von Zimmtsäure-Benzyläther (s. S. 768), Benzoësäure-Benzyläther (s. S. 738) und Benzylalkohol (s. S. 717); wechselnde Mengen von freier Benzoësäure und freier Zimmtsäure, sowie Harze unbekannter Zusammensetzung. Bei der trocknen Destillation liefern letztere, neben anderen Producten, Toluol: $C^6H^5.CH^3$.

Der Tolubalsam findet eine ähnliche Verwendung wie der Perubalsam. Die Reinheit desselben ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und das Verhalten gegen Lösungsmittel (s. oben).

Flüssiger Storax.

Styrax, Storaxbalsam, *Styrax liquidus, Balsamum Styrax.*

Der flüssige Storax wird durch Ausschmelzen mittelst heissen Wassers aus der Rinde von *Liquidambar orientale*, eines in dem südlichen Theile von Kleinasien und in Nordsyrien heimischen Baumes gewonnen.

Er bildet eine zähe, dickflüssige, undurchsichtige, in Wasser untersinkende, graue oder bräunliche Masse von benzoëartigem Geruche und aromatischem, kratzendem Geschmacke. Der Storax ist meist mit etwas Wasser, welches geringe Mengen von Zimmtsäure und von Kochsalz enthält, vermischt. Entfernt man dasselbe durch Erwärmen, so geht er in eine klare, dunkelbraune Masse über. Selbst in dünner Schicht trocknet der Storax nur sehr langsam zu einer harzigen, klebrigen Masse ein. In Alkohol löst er sich zu einer trüben, dunkelbraunen, sauer reagirenden Flüssigkeit, aus der sich Pflanzenreste und andere Verunreinigungen abscheiden. Auch in Aether, Chloroform, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff ist er löslich. Petroleumäther, Terpentinöl und andere ätherische Oele lösen ihn nur zum Theil auf.

Der Storax besteht im Wesentlichen aus einem wechselnden Gemenge von Harz mit Zimmtsäureäthern verschiedener alkoholartiger Verbindungen. Derselbe enthält in sehr beträchtlicher Menge zwei alkoholartige, amorphe, als α- und β-Storesin: $C^{35}H^{58}O^{3}$, bezeichnete Körper und Zimmtsäureäther, sowie eine Natriumverbindung: $C^{35}H^{57}NaO^{3}$, letzterer Alkohole; Styrol (s. S. 764) 0,1 bis 5 Proc.; freie Zimmtsäure; Styracin (s. S. 768). In geringerer Menge kommen darin vor Zimmtsäure-Phenylpropyläther (s. S. 717); Zimmtsäure-Aethyläther (s. S. 768); eine nach Vanillin riechende und sich mit saurem schwefligsaurem Natrium verbindende, krystallisirbare, bei 65° C. schmelzende Substanz (Aethylvanillin?); ein wohlriechendes linksdrehendes Oel, $C^{10}H^{16}O$ (0,4 Proc.); kautschukartige Substanz und Harze. Ob in dem Storax Metastyrol (s. S. 764) und Zimmtsäure-Benzyläther (s. S. 768) vorkommt, ist zweifelhaft. Die Handelswaare enthält ausser vorstehenden Bestandtheilen meist noch 10 bis 20 Proc. Wasser und 10 bis 20 Proc. von Verunreinigungen, die in Alkohol von 90 bis 91 Proc. unlöslich sind.

Der flüssige Storax dient als äusserliches Arzneimittel, sowie zu Parfümeriezwecken.

Prüfung. Der Storax sei specifisch schwerer als Wasser, er sinke daher darin, selbst auch in der Wärme, unter; bei ächtem Balsam zeigen sich in letzterem Falle nur ganz vereinzelte, farblose Oeltröpfchen auf der Oberfläche. Die Menge des dem Storax beigemengten Wassers und der in Alkohol unlöslichen Unreinigkeiten übersteige 30 Proc. nicht. Löst man daher 10 Thle. des gleichmässig gemischten Storax in 10 bis 15 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. auf, filtrirt die trübe, sauer reagirende Lösung und verdampft dieselbe im Wasserbade, so müssen wenigstens 7 Thle. eines braunen, dickflüssigen Rückstandes verbleiben, welcher in Aether und Schwefelkohlenstoff bis auf wenige Flocken löslich ist.

Gereinigter Styrax, *Styrax liquidus depuratus*, wird durch Lösen des rohen Styrax in Alkohol oder Benzol, und Eindampfen der filtrirten Lösung bis zur Honigconsistenz dargestellt. Als *Styrax calamitus* finden sich die Pressrückstände von der Bereitung des flüssigen Styrax im Handel.

Ein dem flüssigen Storax ähnliches Product wird aus dem in Mexico und Guatemala heimischen Baume *Liquidambar styraciflua* gewonnen. Dieser als

Pflanzenschleim und Gummi, sowie wechselnde Mengen von Wasser und Unreinigkeiten. Beim Kochen mit Salpetersäure liefert das Galbanum unter anderen Oxypikrinsäure (s. S. 709) und Oxalsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen erzeugt es Resorcin, Oxalsäure und riechende Fettsäuren. Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,12 nimmt allmälig schön rothe Farbe an, wenn sie längere Zeit in der Kälte oder bei mässiger Wärme mit Galbanum in Berührung bleibt. Uebergiesst man das Galbanum mit der dreifachen Menge Wasser und fügt einen Tropfen Salmiakgeist zu, so zeigt das Wasser eine bläuliche Fluorescenz. Bei der trocknen Destillation liefert das Galbanum etwa 1 Proc. Umbelliferon (s. S. 770); gleichzeitig geht ein intensiv blau gefärbtes, bei 289° C. siedendes Oel über, welches mit dem blaugefärbten Antheile des Chamillenöles identisch zu sein scheint (s. S. 847).

Das Galbanumharz findet arzneiliche Anwendung.

Als Sagapenharz, *Sagapenum*, kam früher ein dem Galbanum nicht unähnliches Harz von unbekannter Abstammung in den Handel.

Weihrauch, *Olibanum*, wird in Arabien und Ostafrika aus dem Stamme von *Boswellia Carteri* (aus der Familie der Burseraceen) durch Einschneiden der Rinde und Erhärtenlassen des ausfliessenden Milchsaftes gewonnen. Derselbe bildet gelblich weisse oder röthliche, kugelige oder stalaktitenförmige, aussen bestaubte, zum Theil durchscheinende Körner mit wachsartigem Bruche. Zwischen den Zähnen wird er knetbar. Sein Geruch ist ein eigenthümlich balsamischer, besonders beim Verbrennen, sein Geschmack ein aromatisch bitterer. Der Weihrauch enthält bis 7 Proc. eines bei 158° C. siedenden Terpens $C^{10}H^{16}$, 50 bis 60 Proc. eines amorphen, sauer reagirenden Harzes: $C^{20}H^{32}O^{4}$, 30 bis 35 Proc. Gummi, etwa 3 Proc. anorganische Stoffe und geringe Mengen eines in Wasser löslichen Bitterstoffes. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert der Weihrauch keine Verbindungen der aromatischen Gruppe.

Der Weihrauch dient besonders zum Räuchern.

Myrrhe, *Myrrha*, ist in besonderen Zellen des Rindenparenchyms von *Balsamea Myrrha s. Balsamadendron Myrrha*, einer in Arabien heimischen Burseracee, enthalten. Sie fliesst als gelber Saft freiwillig aus und erhärtet allmälig am Stamme. Die Myrrhe bildet gelbliche, röthliche oder braune, rundliche oder unregelmässige Stücke mit fettglänzender, bisweilen weissgefleckter Bruchfläche. Sie liefert ein gelbes Pulver und mit Wasser angerieben eine gelbe Emulsion. Ihr Geruch ist ein eigenthümlich balsamischer, ihr Geschmack ein bitterlich kratzender. Beim Kauen klebt sie an den Zähnen. Die Myrrhe enthält 2 bis 4 Proc. eines sauerstoffhaltigen, leicht verharzenden, linksdrehenden ätherischen Oeles (Myrrhol), 30 bis 40 Proc. gelben, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslichen Harzes, 40 bis 60 Proc. Gummi, geringe Mengen eines in Wasser löslichen Bitterstoffs, sowie einige Procent Wasser, anorganische Bestandtheile und Unreinigkeiten. Die alkoholische Lösung der Myrrhe nimmt auf Zusatz von Salpetersäure eine rothe bis violette Farbe an; die gleiche Farbenreaction tritt ein, wenn man zu dem ätherischen Auszuge der Myrrhe etwas Bromdampf treten lässt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Myrrhenharz unter anderen Brenzcatechin (s. S. 707) und Protocatechusäure (s. S. 756).

Die Myrrhe dient zur Herstellung von Mund- und Gurgelwässern.

Mit der Myrrhe zeigt das Bdellium, welches ebenfalls von Balsamodendronarten abstammt, eine gewisse Aehnlichkeit. Es besitzt jedoch eine dunklere Farbe, mehr bitteren Geschmack und zeigt obige Farbenreactionen nicht.

Euphorbiumharz, *Euphorbium*, ist der erhärtete Milchsaft von *Euphorbia resinifera*, einer in Marokko heimischen Euphorbiacee. Es bildet un-

regelmässige, meist mit 2 bis 3 Löchern versehene, leicht zerreibliche, gelbliche, undurchsichtige, geruchlose Massen, welche mit zweistacheligen Blattpolstern, Blüthenhüllen, Früchten etc. vermischt sind. Das Euphorbium ist giftig; sein Staub übt gefährlich reizende Wirkungen aus und bewirkt heftiges Niesen. Mit Wasser liefert es keine Emulsion. Die Zusammensetzung des Euphorbiums ist eine wechselnde. Sorgfältig ausgelesene Stücke enthalten etwa 38 Proc. amorphen, in kaltem Alkohol leicht löslichen Harzes, des Trägers des scharfen Geschmackes, etwa 22 Proc. Euphorbon: $C^{15}H^{24}O$, 18 Proc. Gummi, 12 Proc. Aepfelsäure und äpfelsaure Salze, etwas kautschukartige Substanz und circa 10 Proc. anorganische Stoffe. Aetherisches Oel ist in dem Euphorbium nicht enthalten. Das Euphorbon: $C^{15}H^{24}O$, ist der in Wasser und in kaltem Alkohol unlösliche Theil des Euphorbiums, welcher letzterem am besten durch Petroleumäther entzogen wird. Es krystallisirt in farblosen, geschmacklosen, bei 116 bis 119° C. schmelzenden Nadeln. Bei der trocknen Destillation liefert das Euphorbium kein Umbelliferon; auch scheinen schmelzende Aetzalkalien ohne Einwirkung darauf zu sein.

Das Euphorbium findet besonders in der Veterinärpraxis Verwendung.

Gummigutt, Gutti, *Gummi-Gutti, Gummi Cambogia,* wird aus *Garcinia Morella*, einem in Cambogia, Siam und Cochinchina heimischen Baume, durch Verwunden des Stammes und Auffangen des ausfliessenden gelben Saftes in Bambusröhren gewonnen. Es bildet 2 bis 6 cm dicke, walzenförmige oder formlose, spröde Stücke von grünlich-gelber Farbe und flachmuscheligem, wachsglänzendem, braungelbem Bruche. Mit 2 Thln. Wasser verrieben liefert es eine schön gelbe, brennend schmeckende Emulsion, welche sich auf Zusatz von 1 Thl. Salmiakgeist oder Kalilauge in eine klare rothbraune Flüssigkeit verwandelt. In letzterer Lösung rufen Barynm-, Blei-, Kupfer-, Silber- und Zinnoxydulsalze Fällungen hervor. Das Gummigutt enthält 60 bis 80 Proc. eines sauren Harzes, Cambogiasäure, 15 bis 25 Proc. Gummi und wechselnde Mengen Wasser und anorganischer Stoffe. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Cambogiasäure Phloroglucin (s. S. 715), Brenzweinsäure (s. S. 365), Isouvitinsäure (s. S. 742), Essigsäure und andere Fettsäuren.

Das Gummigutt dient als gelbe Wasserfarbe, seltener als Purgirmittel.

IV. Fossile Harze.

Als fossile Harze oder Erdharze bezeichnet man eine Anzahl harzartiger, im Erdboden vorkommender Stoffe, welche zum Theil als Harze vorweltlicher Pflanzen, zum Theil als Verharzungsproducte des Erdöls zu betrachten sind.

Bernstein.

Syn.: Agtstein, gelbe Ambra, Succinit, *Succinum.*

Der Bernstein ist das Harz vorweltlicher Coniferen, besonders von *Pityoxylon succiniferum s. Pinites succinifera.* Derselbe bildete ursprünglich vermuthlich ein dem Fichtenharze ähnliches Harz, welches vermöge seiner weichen Beschaffenheit die in dem Bernstein häufig vorkommenden Insecten, Pflanzen und Pflanzentheile einschloss und erst im Laufe der

Jahrhunderte durch die Berührung mit dem Wasser seine gegenwärtige Form und Eigenschaften annahm. Dieses fossile Harz findet sich in grösseren oder kleineren, rundlichen oder stumpfeckigen Stücken mit rauher Oberfläche besonders an den Küsten der Ostsee (namentlich an der preussischen Küste von Danzig bis Memel), seltener an der Küste Englands, Siciliens, Syriens und Afrikas, sowie in einigen Braunkohlenlagern. Die Gewinnung des Bernsteins geschieht durch Gräberei in den Strandbergen, durch Schöpfen und Fischen am Strande, durch Baggern und durch Tauchen im Meere, sowie auf rein bergmännische Weise. Die Farbe des Bernsteins ist weisslich-gelb, gelb, grünlich, röthlich bis braun. Zum Theil ist er vollkommen durchsichtig, zum Theil nur durchscheinend. Sein Bruch ist muschelig, opalartig bis glasglänzend. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,05 und 1,10; seine Härte stimmt mit der des Steinsalzes und Gypses überein. Mit Wollenzeug gerieben, wird er negativ elektrisch. Sein Werth schwankt je nach der Grösse, der Farbe, der Reinheit und Durchsichtigkeit der Stücke. Die besseren Stücke dienen zur Herstellung von Perlen, sowie von Schmuck- und Luxusgegenständen, die wegen ihrer Kleinheit oder Unreinheit zur künstlerischen Verarbeitung ungeeigneten Stücke, sowie die Abfälle finden zu pharmaceutischen Zwecken, zum Räuchern und zur Darstellung von Bernsteinsäure und Bernsteincolophonium (s. S. 359) Verwendung.

In Wasser ist der Bernstein unlöslich; auch Alkohol, Aether, Chloroform und Terpentinöl lösen in der Wärme nur $1/5$ bis $1/4$ davon auf. Der Bernstein enthält etwa 80 Proc. eines in Alkohol und Aether unlöslichen Harzes: Bernsteinbitumen oder Succinin, ferner wechselnde Mengen eines in Alkohol und Aether leicht löslichen und eines darin schwer löslichen Harzes, sowie freie Bernsteinsäure und geringe Mengen flüchtigen Oeles [1]). Die Menge der Aschenbestandtheile beträgt nur etwa $1/5$ Proc. Die Zusammensetzung des weissen Bernsteins entspricht annähernd der Formel $C^{10}H^{16}O$. Beim Kochen mit Salpetersäure wird der Bernstein zersetzt; es bildet sich eine kleine Menge eines mit dem Laurineencampher in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften übereinstimmenden Camphers; beim Eindampfen der hierbei resultirenden Lösung werden 8 bis 8,5 Proc. Bernsteinsäure erhalten. Die gleiche Menge Bernsteinsäure wird dem Bernsteinpulver auch durch längeres Erwärmen mit concentrirter Kalilauge entzogen. Beim Erhitzen entwickelt der Bernstein einen eigenthümlich gewürzhaften Geruch; er erweicht zunächst, bläht sich auf und schmilzt unter Zersetzung bei 280 bis 290° C. Bei der trocknen Destillation des Bernsteins bilden sich Wasser,

[1]) Nach O. Helm enthält der preussische Bernstein 17 bis 22 Proc. eines in Alkohol löslichen, bei 105° C. schmelzenden Harzes; 5 bis 6 Proc. eines in Alkohol unlöslichen, aber in Aether löslichen, bei 145° C. schmelzenden Harzes; 7 bis 9 Proc. in Alkohol und Aether unlöslichen, jedoch in alkoholischer Kalilauge löslichen, bei 175° C. schmelzenden Harzes; 44 bis 60 Proc. Bernsteinbitumen, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, und 3,2 bis 8,2 Proc. Bernsteinsäure.

Bernsteinsäure, Bernsteinöl (s. S. 833), eine geringe Menge flüchtiger Fettsäuren und Bernsteincampher: $C^{10}H^{18}O$ (s. S. 860), während etwa 70 Proc. geschmolzenen Bernsteins oder Bernsteincolophoniums in Gestalt eines schwarzen, glänzenden, in Terpentinöl und Leinöl löslichen Harzes als Rückstand verbleiben. In Folge eines geringen Schwefelgehaltes (0,2 bis 0,5 Proc.) entwickelt der Bernstein bei der trocknen Destillation etwas Schwefelwasserstoff.

Prüfung. Der Bernstein kann unter Umständen mit dem Copal, der ihm bisweilen täuschend ähnlich sieht, verwechselt werden. Er unterscheidet sich von letzterem Harze durch das Auftreten des eigenthümlichen Bernsteingeruchs beim stärkeren Reiben, sowie durch die Entwickelung der gewürzhaft riechenden Dämpfe beim Erhitzen oder Anzünden. Wird der Bernstein in einem Reagensglase stark erhitzt, so lässt sich meist in dem Dampfe durch Bleipapier die Gegenwart von Schwefelwasserstoff nachweisen. Der Schmelzpunkt der meisten Copalsorten, ebenso der meisten anderen Harze liegt wesentlich niedriger als der des Bernsteins. Das sicherste Erkennungszeichen des Bernsteins ist der Nachweis der in demselben enthaltenen Bernsteinsäure, da letztere in anderen Harzen überhaupt nicht vorkommt. Zu diesem Zwecke unterwerfe man den zu prüfenden Bernstein der trocknen Destillation und scheide aus dem Destillate die Bernsteinsäure ab wie S. 359 erörtert, oder man digerire den fein gepulverten Bernstein mit Natronlauge, neutralisire den filtrirten Auszug mit Salzsäure, verdampfe die geklärte Flüssigkeit zur Trockne und extrahire den Verdampfungsrückstand mit Alkohol. Ueber die Erkennung der nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibenden Bernsteinsäure s. S. 360.

Asphalt. Als Asphalt, Erdpech, Judenpech, Bergtheer bezeichnet man ein Erdharz, welches vermuthlich durch Verharzung von Erdöl entstanden ist. Der Asphalt kommt nur selten im reinen Zustande vor, häufiger findet er sich als ein Gemengtheil verschiedenartiger Gesteine. Als Fundstätten des eigentlichen Asphalts sind bekannt das Todte Meer, der Asphaltsee auf Trinidad, ein Ort in der Nähe von Havanna und Coxitambo in Peru. In Europa kommt der eigentliche Asphalt kaum vor, wohl aber finden sich an vielen Orten Harze, welche zu demselben in naher Beziehung stehen — Bergtheer —. Derartige, dem Asphalt ähnliche Harze, bezüglich harzführende Gesteine kommen z. B. vor in Bechelbronn und Lobsann im Elsass, bei Parc und Seyssel an der Rhone, im Traversthale im Canton Neuenburg und an verschiedenen Orten Braunschweigs, Hannovers und Holsteins. Aus den asphaltführenden Gesteinen wird der Asphalt durch Auskochen mit Wasser und Abschöpfen der an die Oberfläche emporsteigenden harzigen oder öligen Massen gewonnen. Der am Todten Meere etc. vorkommende reine Asphalt wird ohne Weiteres in den Handel gebracht.

Der reine Asphalt bildet formlose, braunschwarze bis pechschwarze, dichte, spröde, fast geruch- und geschmacklose Massen mit muscheligem, fettglänzendem Bruche. In Wasser ist derselbe unlöslich, auch Alkohol, Aether und Aetzlauge vermögen ihn nur theilweise zu lösen. In Petroleumbenzin und in Terpentinöl ist er vollständig löslich. Schon bei gelinder Wärme wird der Asphalt zähe, gegen 100° C. erweicht er und liefert er alsdann bei weiterem vorsichtigen Erhitzen Wasser und etwas flüchtiges Oel — Petrolen — als Destillationsproducte. Bei stärkerer Erhitzung tritt eine Zersetzung der nicht flüchtigen Bestandtheile, des sogenannten Asphaltens, ein, indem unter Zurücklassung einer porösen Kohle ein theerartig riechendes, im Wesentlichen aus Terpenen bestehendes Oel

— *Oleum Asphalti* — überdestillirt. Angezündet, verbrennt der Asphalt mit leuchtender Flamme unter Entwickelung eines bituminösen Geruches. Die Zusammensetzung des Asphalts der verschiedenen Fundorte ist eine sehr verschiedene; während einzelne Sorten nur aus Kohlenwasserstoffen bestehen, enthalten andere noch wechselnde Mengen von Sauerstoff.

Der Asphalt dient zur Herstellung von Lacken und Firnissen, zur Imprägnirung von Dachpappe, sowie gemengt mit Sand, Kreide, Kalkstein etc. zur Herstellung von Asphaltpflaster. Zu letzterem Zwecke dienen ausser Trinidadasphalt auch die pechartigen Destillationsrückstände des Steinkohlentheers — künstlicher Asphalt —, welche in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem natürlichen Asphalt sehr ähnlich sind.

Zu den fossilen Harzen zählt ferner eine Anzahl harzartiger Körper, welche bisweilen in Braunkohlen-, Steinkohlen- und Torflagern, sowie in bituminösen Schiefern und fossilen Hölzern vorkommen, z. B. der Retinit, der Retinasphalt, der Krantzit, der Ixolyt, das Hartin, der Ambrit, das Pyroretin, das Xyloretin und andere. Ueber die chemische Natur letzterer Erdharze ist jedoch bisher wenig oder gar nichts bekannt.

G. Harzhaltige Pflanzensäfte.

Als harzhaltige Pflanzensäfte mögen im Nachstehenden einige arzneilich angewendete Stoffe eine Besprechung finden, welche durch Eindickung von Säften, die theils freiwillig, theils unfreiwillig aus Pflanzen fliessen, gewonnen werden. Dieselben sind zu betrachten als Gemenge von Harzen mit in Wasser löslichen Substanzen, wie z. B. Extractivstoffen, Bitterstoffen, Gerbsäuren etc.

Aloë.

Die Aloë ist der freiwillig oder bei künstlicher Wärme eingedickte Saft der Blätter verschiedener Species der der Familie der Liliaceen angehörenden Gattung Aloë, welche besonders im Gebiete des Rothen Meeres, an der Süd- und Ostküste Afrikas heimisch ist und in Ost- und Westindien cultivirt wird. Das Aussehen der Aloë ist je nach der Pflanzenspecies und der Art der Gewinnung ein sehr verschiedenes. Je nachdem das Eindicken des Aloësaftes rasch oder langsam geschieht, erscheint die resultirende Aloë als undurchsichtige, etwas krystallinische oder als durchscheinende, amorphe Masse. Beide Sorten stimmen jedoch in dem eigenthümlich-aromatischen Geruche, in dem intensiv bitteren Geschmacke, in ihrer stark abführenden Wirkung, sowie auch im Wesentlichen in ihren Bestandtheilen überein. In Deutschland und in den benachbarten Ländern ist vorzugsweise die durchscheinende, von *Aloë ferox*, *A. vul-*

garis, *A. spicata*, *A. lingua* und anderen Aloëarten des Caplandes abstammende *Aloë lucida* im arzneilichen Gebrauche. Dieselbe bildet eine dunkelbraune, leicht in grossmuschelige, glasglänzende Stücke und in durchsichtige, scharfkantige, röthliche bis hellbraune Splitterchen zerbrechende Masse. Sie besitzt einen eigenthümlichen, safranartigen Geruch und einen intensiv bitteren Geschmack. Völlig ausgetrocknet, liefert sie ein gelbes, bei 100° C. nicht zusammenfliessendes Pulver. Wasserhaltige Aloë erweicht bei der Wärme des Wasserbades, und zwar um so mehr, je grösser ihr Wassergehalt ist. Die Aloë löst sich in der doppelten Menge kochenden Wassers zu einer klaren, braunschwarzen Flüssigkeit auf, aus welcher sich jedoch in der Kälte oder bei weiterer Verdünnung mit Wasser das gelöste Harz wieder abscheidet. In der fünffachen Menge Alkohol löst sie sich vollkommen klar in der Kälte auf, wogegen sie in Chloroform vollständig, in Aether, Benzol, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff nahezu unlöslich ist. Von Aetzammoniak, sowie von Natronlauge wird die Aloë klar gelöst. Die Aloë enthält Spuren von ätherischem Oel; krystallisirbares Aloïn (s. dort); in Wasser lösliches, amorphes Aloëbitter oder Aloëtin (50 bis 60 Proc.); in Wasser unlösliches, nicht bitter schmeckendes Aloëharz (25 bis 30 Proc.), sowie kleine Mengen von Wasser, Eiweissstoffen und anorganischen Salzen. Die wässerige Lösung der Aloë besitzt schwach saure Reaction; verdünnte Schwefelsäure verursacht darin eine Trübung, Gerbsäure und Bleiacetat eine graugelbe Fällung. Durch Aetzalkalien wird die wässerige Aloëlösung dunkelbraun, durch Eisenchlorid schwarz gefärbt.

Durch anhaltendes Kochen der Aloë mit verdünnter Schwefelsäure (100 Thle. Aloë, 200 Thle. Wasser, 16 Thle. concentrirter Schwefelsäure) wird Paracumarsäure (s. S. 769), durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure werden Aloëtinsäure: $C^{14}H^4(NO^2)^4O^2$, Chrysamminsäure (s. S. 791), Pikrinsäure und Oxalsäure gebildet. Die Aloëtinsäure bildet ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, welches wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist. Aetzalkalien lösen sie mit rother, Aetzammoniak mit violetter Farbe. Durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Aloë entstehen unter Entwickelung von Wasserstoff Orcin (s. S. 711), Paraoxybenzoësäure (s. S. 753), Oxalsäure, flüchtige Fettsäuren, sowie die bei 115° C. schmelzende, in in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirende Alorcinsäure: $C^6H^2(CH^3)^2(OH)CO.OH$. Wird Aloë mit Aetzkalk der trocknen Destillation unterworfen, so geht eine ölige Flüssigkeit — Aloisol — über, welche aus einem Gemenge von Xylenol: $C^6H^3(CH^3)^2.OH$, Aceton und Kohlenwasserstoffen besteht. Sättigt man einen wässerigen Aloëauszug mit Chlor, so entsteht neben anderen Producten auch Tetrachlorchinon: $C^6Cl^4O^2$ (Chloranil). Brom ruft selbst in sehr stark verdünnter wässeriger Aloëlösung noch eine gelbe Trübung oder Fällung hervor.

Die Aloë dient als Abführmittel, sowie zur Herstellung von wässerigem Aloëextract, von Aloëtinctur, von bitteren Elixiren etc.

Zum Nachweise der Aloë in Elixiren, Liqueuren etc. schüttelt man eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit mit dem doppelten Volum Aether oder besser Benzol tüchtig durch und fügt alsdann zu dem klar abgegossenen, gelblich gefärbten Auszuge einige Tropfen concentrirten Salmiakgeistes. Erwärmt man hierauf unter leichtem Schütteln letztere Flüssigkeit, so färbt sich das Ammoniak bei Gegenwart von Aloë schön violett-roth. Auf Zusatz einer Säure verschwindet die rothe Färbung, um jedoch nach der Abstumpfung durch ein Alkali wieder zu erscheinen. Nach Bornträger kann mittelst dieser Reaction Aloë noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 nach kräftigem, etwa 5 Minuten währendem Schütteln mit Benzol nachgewiesen werden. Die Gegenwart anderer Bitter- oder Farbstoffe in der zu untersuchenden Flüssigkeit, ausgenommen *Senna, Frangula, Rheum* und *Spina cervina*, die sich ähnlich der Aloë verhalten, beeinträchtigt diese Reaction nicht (vergl. Bitterstoffe).

Kino. Das Kino ist der ohne Anwendung von künstlicher Wärme eingetrocknete Saft von *Pterocarpus Marsupium*, eines an der Malabarküste und auf Ceylon wachsenden Baumes aus der Familie der Leguminosen. Dasselbe bildet kleine, scharfkantige, leicht zerreibliche, glänzende, dunkelbraune bis schwarze Bruchstücke, die an den Kanten mit rubinrother Farbe durchscheinend sind. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, von kochendem Wasser und von Alkohol wird es dagegen vollständig gelöst zu einer dunkelrothen, sauer reagirenden, sehr herbe und adstringirend schmeckenden Flüssigkeit. Die Lösungen des Kino gelatiniren häufig bei längerer Aufbewahrung. Die wässerige Kinolösung wird durch die Salze der Schwermetalle, durch Chromate und auch durch Mineralsäuren gefällt. Das Kino enthält als Hauptbestandtheil (75 bis 80 Proc.) rothbraune, amorphe Kinogerbsäure, welche durch verdünnte Mineralsäuren aus der wässerigen Kinolösung abgeschieden und durch Eisenchlorid dunkelgrün gefällt wird. Durch längeres Kochen mit Mineralsäuren wird sie in Traubenzucker und unlösliches Kinoroth gespalten. Ausser Kinogerbsäure enthält das Kino etwas Kinoroth, ferner geringe Mengen von Brenzcatechin (s. S. 707), von Kinoïn: $C^{14}H^{12}O^{6}$ (1,5 Proc.), von Wasser, von Extractivstoffen und von anorganischen Salzen. Das Kinoïn bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen, deren Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird es in Chlormethyl, Brenzcatechin und Gallussäure gespalten, so dass es seiner Constitution nach vielleicht als Gallussäure-Brenzcatechin-Methyläther aufzufassen ist. Bei 130° C. verwandelt sich das Kinoïn unter Wasserabspaltung in eine amorphe, rothe, vielleicht mit dem Kinoroth identische Masse $C^{28}H^{22}O^{4}$. Mit Aetzkali geschmolzen, liefert das Kino etwa 9 Proc. Phloroglucin (s. S. 715).

Das Kino findet beschränkte arzneiliche Anwendung.

Catechu, *Terra japonica*. Das Catechu wird in Ostindien, besonders Pegu, durch Auskochen des Kernholzes von *Acacia Catechu*, seltener von *Acacia Suma* und Eindampfen des auf diese Weise erzielten wässerigen Extractes gewonnen. Das Catechu von Pegu bildet eine undurchsichtige, an der Oberfläche spröde, im Inneren bisweilen noch weiche Masse, die häufig mit Blattstücken durchsetzt ist. Vollständig ausgetrocknet, zeigt es einen glänzenden, muschligen, schwarzbraunen Bruch. In kaltem Wasser ist das Catechu nur zum Theil löslich; es liefert einen weisslichen, krystallinischen Bodensatz (Catechin) und eine dunkelbraune Lösung (Catechugerbsäure). In kochendem Wasser und in Alkohol ist es, abgesehen von beigemengten Unreinigkeiten, vollständig löslich. Das Catechu enthält als Hauptbestandtheile Catechugerbsäure (etwa 50 Proc.) und Catechin: $C^{21}H^{20}O^{9}$; ausser wechselnden Mengen von Wasser,

Extractivstoffen und anorganischen Salzen enthält es ferner eine geringe Quantität von Quercetin: $C^{24}H^{16}O^{11}$, und von sogenanntem Catechuroth. Bei der trocknen Destillation liefert das Catechu Brenzcatechin (s. S. 707), beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin (s. S. 715) und Protocatechusäure (s. S. 756).

Die Catechugerbsäure, der in kaltem Wasser lösliche Bestandtheil des Catechu, bildet eine röthliche, amorphe, stark adstringirend schmeckende Masse, welche leicht in kaltem Wasser, Alkohol und Aether-Alkohol, weniger in Aether löslich ist. Sie scheint aus dem Catechin durch Abspaltung von Wasser (bei 160 bis 170° C.) gebildet zu werden. Bei längerem Kochen bei Luftzutritt wird die wässerige Lösung der Catechugerbsäure unter Abscheidung braunrother, amorpher Massen zersetzt. Auch beim Kochen mit verdünnten Säuren erleidet sie eine ähnliche Zersetzung, und zwar, wie es scheint, unter gleichzeitiger Bildung von Traubenzucker. Die Catechugerbsäure fällt Alkaloide und Leimlösung und verbindet sich mit der thierischen Haut zu einer lederartigen Masse. In ihrer wässerigen Lösung bewirkt neutrales Eisenchlorid eine schmutzig grüne, ein Gemisch aus Eisenchlorid und Natriumacetat eine graublaue, Kupferacetat eine gelbbraune, Zinkacetat eine gelblich-weisse, Kaliumbichromat eine rothbraune Fällung. Quecksilberoxydul-, Gold-, Silber- und Platinsalze werden durch Catechugerbsäure reducirt.

Catechin: $C^{21}H^{20}O^{9} + 5H^{2}O$ (Catechinsäure, Catechusäure), der in kaltem Wasser schwer lösliche Bestandtheil des Catechu, ist auch im Gambir, in dem Holze von *Swietenia Mahagoni* und von *Anacardium occidentale*, vielleicht auch im Waldmeister enthalten. Dasselbe wird dargestellt durch wiederholte Umkrystallisation des in Wasser schwer löslichen Theiles des Catechus aus kochendem Alkohol oder aus Essigäther unter Anwendung von Thierkohle. Das Catechin bildet weisse, seidenglänzende, adstringirend schmeckende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser (1 : 1100 bis 1200), leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Wasserfrei schmilzt es bei 160 bis 165° C. Im feuchten Zustande, besonders bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien, wird es leicht unter Färbung oxydirt. Eine Lösung des Catechins in Kalilauge färbt sich daher in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff allmälig schwarz, seine Lösung in Alkalicarbonat allmälig roth. Oxydhaltige Eisenvitriollösung färbt die wässerige Lösung des Catechins blaugrün bis blauschwarz, Eisenoxydsalzlösung intensiv grün. Leimlösung und Alkaloidlösungen werden durch Catechin nicht gefällt, dagegen reducirt es Quecksilberoxydul-, Silber-, Gold- und Platinsalze. Obschon die wässerige Lösung des Catechins schwach sauer reagirt, bildet es mit Basen doch keine constanten Verbindungen. Bei der trocknen Destillation liefert es Brenzcatechin (s. S. 707), beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin (s. S. 715) und Protocatechusäure (s. S. 756).

Das Catechu findet in der Färberei und Gerberei, seltener zu arzneilichen Zwecken Verwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Catechu ergiebt sich durch das Aeussere, den möglichst geringen Wasser- und Aschengehalt (letzterer übersteige 1 Proc. nicht wesentlich), sowie die nahezu vollständige Löslichkeit in kochendem Wasser und in Alkohol.

Dem Catechu sehr ähnlich ist das Gambir oder das Gambir-Catechu, welches in Hinterindien und auf den Sundainseln durch Auskochen der Blätter und der jungen Triebe von *Uncaria Gambir* gewonnen wird. Dasselbe besteht, abgesehen von Unreinigkeiten, fast ganz aus Catechin.

Lactucarium. Als Lactucarium wird der eingetrocknete Milchsaft mehrerer Lactucaarten arzneilich angewendet. Das deutsche Lactucarium, *Lactu-*

carium germanicum, wird aus *Lactuca virosa*, das französische Lactucarium, *Lactucarium gallicum*, aus *Lactuca sativa* gewonnen. Das deutsche Lactucarium bildet schwer zerreibliche, unregelmässige, gelblich-braune, narkotisch riechende, kratzend-bitter schmeckende Stücke, welche auf dem Bruche schmutzig weiss und wachsglänzend erscheinen. In Wasser, Alkohol und Aether ist es nur theilweise löslich. In der Wärme erweicht es, ohne jedoch zu schmelzen. Das Lactucarium enthält etwa 8 Proc. anorganische Stoffe, bis 1 Proc. freie Oxalsäure, geringe Mengen von Mannit (2 Proc.), Asparagin, Lactucasäure (?), Lactucin: $C^{11}H^{14}O^4$, Eiweiss, Harzen und Lactucopikrin (?). Die Hauptmenge (bis zu 66 Proc.) des Lactucariums macht das Lactucon oder Lactucerin: $C^{40}H^{60}O^3$ oder $C^{14}H^{24}O$ (?), aus.

Das Lactucin: $C^{11}H^{14}O^4$, welches neben dem wenig bekannten, bitter schmeckenden, amorphen Lactucopikrin und der ebenso wenig charakterisirten Lactucasäure (vielleicht nur ein Gemisch von Lactucin mit Bernsteinsäure oder Oxalsäure) sich in dem heissen wässerigen Auszuge des Lactucariums befindet, krystallisirt in glänzenden, neutral reagirenden, bitter schmeckenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen.

Das Lactucon oder Lactucerin: $C^{40}H^{60}O^3$ oder $C^{14}H^{24}O$ (?), wird dem Lactucarium am besten durch Petroleumäther entzogen. Nach wiederholter Umkrystallisation aus kochendem Alkohol bildet es ein weisses, krystallinisches, geruch- und geschmackloses, indifferentes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether ist.

Das französische Lactucarium enthält ein Lactucon: $C^{14}H^{24}O$, welches in mikroskopisch kleinen, bei 296° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, deren procentische Zusammensetzung mit der des Lactucons aus *Lactuca virosa* übereinstimmt. Ob beide Verbindungen identisch oder nur isomer sind, ist unentschieden. Das Lactucon aus französischem Lactucarium soll durch Einwirkung von P^2S^5 in einen gegen 250° C. siedenden Kohlenwasserstoff $C^{14}H^{22}$ verwandelt werden.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Lactucariums ergiebt sich durch das Aeussere (s. oben), den narkotischen Geruch und den Aschengehalt, welcher 10 Proc. nicht übersteigen darf.

H. Kautschuk und Gutta-Percha.

Kautschuk.

Federharz, *Gummi elasticum*.

Obschon das Kautschuk sich in dem Milchsafte vieler Pflanzen vorfindet, so giebt es doch nur wenige, in denen es in solcher Menge vorkommt, dass dasselbe mit erspriesslichem Erfolge daraus gewonnen werden könnte. Folgende baumartigen Pflanzen dienen gegenwärtig besonders zur Gewinnung des Kautschuks: *Siphonia elastica*, *S. brasi-*

liensis und andere Euphorbiaceen Brasiliens, Guyanas und Centralamerikas; *Urceola elastica* (Ostindien), *Vahea gummifera* (Madagascar), *Hancornia speciosa* (Süd-Brasilien) und andere Apocyneen; *Ficus elastica*, *Ficus indica* (Ostindien), *Castilloa elastica* und andere Pflanzen der Familie der Artocarpeen.

Zur Gewinnung des Kautschuks wird der durch Verwundung der genannten und noch vieler anderer Bäume ausfliessende weisse Milchsaft, in welchem sich das Kautschuk in emulsionsartiger Vertheilung (etwa 30 Proc.) befindet, auf sehr verschiedene Weise behandelt. In Brasilien wird der Milchsaft entweder schichtenweise auf thönerne Flaschen, Töpfe oder ähnliche Gefässe aufgestrichen und alsdann am Feuer getrocknet, oder man giesst den Saft nur auf dicke Thonplatten, welche die wässerigen Antheile aufsaugen, oder überlässt ihn endlich in flachen Gefässen dem freiwilligen Austrocknen — Speckgummi —. An anderen Orten setzt man den Milchsaft mit Wasser verdünnt oder im unverdünnten Zustande der Einwirkung der Luft aus, sammelt das allmälig als Rahm sich abscheidende Kautschuk und trocknet letzteres nach dem Abpressen bei gewöhnlicher Temperatur. Die Abscheidung des Kautschuks aus dem Milchsafte kann durch Aufkochen oder durch Zusatz von Alaun, Kochsalz oder wenig Alkohol noch beschleunigt werden.

Das Kautschuk des Handels ist niemals ein einheitliches Product, sondern enthält neben dem eigentlichen Kautschuk noch wechselnde Mengen von den in dem naturellen Milchsafte enthaltenen Stoffen, wie Eiweiss, Farbstoffe, Fett, Harze, Salze etc. Im reinen Zustande bildet das Kautschuk eine weisse, amorphe, stark elastische Masse. Das Kautschuk des Handels ist dagegen je nach der Art seiner Gewinnung mehr oder minder gelb bis braunschwarz gefärbt. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,92 und 0,96. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich und elastisch und haften die frischen Schnittflächen desselben fest an einander, wenn sie zusammengedrückt werden. Beim Abkühlen unter 0^{0} wird es hart und verliert seine Elasticität, die es jedoch bei gewöhnlicher Temperatur wieder erlangt. Das Kautschuk leitet die Elektricität nicht.

Das Kautschuk löst sich weder in kaltem, noch in warmem Wasser auf; bei anhaltendem Kochen damit schwillt es auf, wird etwas klebrig und nimmt etwas Wasser auf, ohne jedoch selbst davon gelöst zu werden. Gegen Alkohol verhält es sich in ähnlicher Weise. Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Terpentinöl etc. durchdringen das Kautschuk sehr rasch, schwellen es stark auf und lösen es zum Theil. Am besten lösen es die Kohlenwasserstoffe, welche bei der trocknen Destillation des Kautschuks selbst gewonnen werden. Bei langer Aufbewahrung an Luft und Licht verliert das Kautschuk, besonders in dünner Schicht, in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff, seine Elasticität und wird spröde. Von verdünnten Mineralsäuren, von starken Aetzlaugen, von concentrirter Salzsäure und von Chlorwasserstoffgas wird das Kautschuk nur wenig angegriffen. Aetzammoniak bewirkt ein starkes Aufschwellen des Kautschuks und verwandelt es bei längerer Digestion

in eine klebrige Masse. Concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure und salpetrige Säure wirken rasch zerstörend darauf ein; Chlor und Brom benehmen ihm die Elasticität und machen es hart und spröde.

Das durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Alkohol dargestellte reine Kautschuk entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $C^{20}H^{32}$. In dem Rohmateriale scheint es von einem Kohlenwasserstoffe C^8H^{14} begleitet zu sein.

Das Kautschuk schmilzt bei 120° C. zu einer klebrigen Masse, die auch nach dem Erkalten erst nach sehr langer Zeit wieder fest wird. Entzündet, verbrennt es mit leuchtender, russender Flamme unter Entwickelung eines eigenthümlichen, unangenehmen Geruches. Bei der trocknen Destillation des Kautschuks werden gebildet Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid, Methan, Butylen: C^4H^8 (Eupion, Kautschen), und Kohlenwasserstoffe (Kautschuköl), welche nach ihren Siedepunkten als Isopren: C^5H^8 (Siedepunkt 38° C.), Kautschin: $C^{10}H^{16}$ (Siedepunkt 171° C.), und Heven: $(C^5H^8)^n$ (Siedepunkt 315° C.), unterschieden werden. Aus dem Isopren kann durch längere Einwirkung von Salzsäure, die bei 0° gesättigt ist, eine Substanz regenerirt werden, die nach dem Auskochen mit Wasser die Elasticität und die übrigen Eigenschaften des Kautschuks besitzt.

Beim Zusammenschmelzen mit Schwefel oder beim Eintauchen in Schwefellösung nimmt das Kautschuk grosse Mengen von Schwefel auf und erlangt dadurch, ohne seine Elasticität einzubüssen, eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien und gegen Lösungsmittel — vulcanisirtes Kautschuk (s. unten).

Das naturelle Kautschuk kann wegen seiner ungleichmässigen Beschaffenheit und wegen der Beimengungen von mechanischen Unreinigkeiten und von Bestandtheilen des ursprünglichen Milchsaftes nicht direct zu Kautschukwaaren verarbeitet werden, sondern muss vorher gereinigt und in geeigneter Weise vorbereitet werden. Zu diesem Zwecke wird es zunächst 12 bis 24 Stunden in warmem Wasser eingeweicht, alsdann in kleine Stücke zerschnitten und letztere werden zwischen Walzen, auf welche Wasser auffliesst, zerquetscht. Nach dem Waschen der auf diese Weise hergestellten Kautschukfetzen mit verdünnter Sodalösung und mit heissem Wasser werden letztere getrocknet und schliesslich zwischen erwärmten Walzen zu einer zusammenhängenden, gleichmässigen Masse zusammengedrückt. Aus dem auf diese Weise gereinigten Kautschuk werden durch Auswalzen Platten geformt, aus denen dann durch weitere Operationen Kautschukgegenstände der verschiedensten Art hergestellt werden.

Da das gereinigte Kautschuk, wie bereits erwähnt, die Eigenschaft besitzt, unter 0° hart und schon gegen 50° C. weich zu werden, so wird hierdurch seine directe Anwendung für verschiedene Zwecke unmöglich gemacht. Verbindet man dagegen das Kautschuk in geeigneter Weise mit Schwefel, so werden nicht allein diese unangenehmen Eigenschaften beseitigt, sondern es erlangt, unbeschadet seiner Elasticität und Dehnbarkeit, auch gleichzeitig eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Lö-

sungsmittel und gegen chemische Agentien. Die Herstellung von geschwefeltem oder vulcanisirtem Kautschuk geschieht entweder durch directe Vereinigung von Kautschuk und Schwefel, oder durch Behandeln des Kautschuks mit Schwefelverbindungen, die leicht einen Theil ihres Schwefelgehaltes abgeben. Zu diesem Zwecke wird pulverförmiger Schwefel in das Kautschuk eingeknetet oder das Kautschuk in geschmolzenen Schwefel einige Zeit eingetaucht und hierauf die auf die eine oder die andere Weise mit Schwefel durchsetzte Masse kurze Zeit einer Temperatur von 130 bis 140° C. ausgesetzt. Um das Kautschuk durch Behandlung mit Schwefelverbindungen zu vulcanisiren, taucht man dasselbe oder die daraus gefertigten Gegenstände kurze Zeit in eine kalte Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff (1 Thl. S^2Cl^2 auf 40 Thle. CS^2) oder in eine auf 140° C. erhitzte Lösung von Fünffach-Schwefelkalium ein. Das auf diese Weise behandelte Kautschuk wird hierauf mit lauwarmem Wasser gewaschen und schliesslich getrocknet.

Das vulcanisirte Kautschuk bildet eine elastische, biegsame, graue Masse, welche beim Erwärmen nicht klebrig und beim Abkühlen unter 0° nicht hart wird. Es enthält etwa 1 bis 2 Proc. Schwefel chemisch gebunden und 5 bis 15 Proc. Schwefel mechanisch beigemengt. Der mechanisch beigemengte Schwefel wird ihm durch Kali- oder Natronlauge, sowie durch Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Benzol entzogen. Bei sehr langer Aufbewahrung und bei längerem Erhitzen wird das vulcanisirte Kautschuk, besonders im stark geschwefelten Zustande, hart und spröde.

Als Hartgummi, Ebonit, Vulcanit, gehärtetes oder hornartiges Kautschuk bezeichnet man Kautschuk, welches mit der Hälfte seines Gewichtes an Schwefel innig gemischt und dann zu Blättern ausgewalzt, zunächst auf 100° C. und schliesslich auf 150° C. erhitzt ist. Das Hartgummi bildet eine schwarze, hornartige Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich wie Horn und Elfenbein schneiden und bearbeiten lässt, bei 150° C. jedoch leicht dehnbar und walzbar ist.

In seinem Aeusseren von dem Hartgummi abweichend, in seinen Eigenschaften demselben doch sehr ähnlich, ist das sogenannte künstliche Elfenbein. Zu dessen Darstellung wird das gereinigte Kautschuk in geschlossenen Gefässen in Chloroform gelöst und die Lösung alsdann so lange mit Chlor behandelt, bis die Masse eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Hierauf scheidet man das durch das Chlor veränderte Kautschuk durch Zusatz von Alkohol als weisse Masse ab und versetzt es nach dem abermaligen Aufweichen mit wenig Chloroform mit grösseren oder geringeren Mengen von Calciumcarbonat, gebrannter Magnesia, Schwerspath, Zinkcarbonat, Calciumphosphat etc. An Stelle von Chlor benutzt man bisweilen Ammoniakgas, um das in Chloroform gelöste Kautschuk zu bleichen. Durch Zusatz von Farbstoffen kann das derartig bereitete künstliche Elfenbein in farbige Massen verwandelt werden.

Das Kautschuk findet im gereinigten und besonders im vulcanisirten und gehärteten Zustande vermöge seiner Elasticität, seiner Undurchdringlichkeit für Wasser, Luft, Leucht- und andere Gase, sowie seiner Widerstandsfähigkeit gegen saure und alkalische Flüssigkeiten in den

verschiedenen Zweigen der Technik und der Wissenschaft eine überaus mannigfache Verwendung.

Ueber die Prüfung der Kautschukwaaren auf Blei und Zink s. I. anorg. Thl., S. 554.

Gutta-Percha.

Die Gutta-Percha bildet den eingetrockneten Milchsaft von *Isonandra Gutta*, eines der Familie der Sapotaceen angehörenden, in Hinterindien und auf den Inseln des östlichen Archipelagus heimischen und cultivirten Baumes. Der durch Anschneiden der Rinde aus den Stämmen jener Bäume austretende Milchsaft erstarrt schon nach kurzer Zeit zu Gutta-Percha, die durch Kneten mit den Händen zu Blöcken verschiedener Gestalt geformt wird. Die rohe Gutta-Percha bildet eine harte, röthlich-marmorirte Masse, die zusammengeballten Lederschnitzeln nicht unähnlich ist. Um die rohe Gutta-Percha von Sand, Erde, Rindentheilchen, Eiweissstoffen, Farbstoffen und anderen Beimengungen zu befreien, werden die Blöcke der naturellen Handelswaare zunächst in feine Späne zerschnitten und diese hierauf in warmem Wasser zerdrückt und ausgeknetet. Nach dem Trocknen wird die derartig gereinigte Gutta-Percha durch Maschinen bei erhöhter Temperatur geknetet, um dieselbe in eine luftfreie, homogene Masse zu verwandeln, die alsdann zu den verschiedenen Gutta-Perchawaaren weiter verarbeitet wird. Die gereinigte Gutta-Percha bildet eine gelbbraune bis braune, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, amorphe Masse, welche in dicker Schicht undurchsichtig, in dünner, papierdicker Schicht durchscheinend ist. Sie fühlt sich fettig an und besitzt, namentlich in der Wärme, einen dem Kautschuk ähnlichen Geruch. Im vollkommen luftfreien Zustande sinkt die Gutta-Percha in Wasser unter. Sie ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektricität und daher ein vortrefflicher Isolator. Auf letzterer Eigenschaft beruht ihre Anwendung zur Umhüllung der Telegraphendrähte der Telegraphenkabel. Durch Reibung wird sie stark negativ elektrisch. Auf 50° C. erwärmt, beginnt die Gutta-Percha zu erweichen, zwischen 50 und 80° wird sie so plastisch, dass sie sich leicht zu dünnen Blättern auswalzen und in beliebige Formen pressen lässt. Einzelne Gutta-Perchastücke lassen sich in der Wärme leicht zu einer gleichmässigen Masse vereinigen. Ueber 100° C. wird die Gutta-Percha klebrig, um gegen 150° C. unter theilweiser Zersetzung zu schmelzen.

In Wasser ist die Gutta-Percha bei allen Temperaturen unlöslich; in kochendem Wasser wird sie klebrig und fadenziehend, wobei sie einige Procent Wasser aufnimmt. Absoluter Alkohol und officineller Aether lösen sie nur zum Theil (etwa 15 bis 20 Proc.); Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroleum, Terpentinöl und die bei der trocknen Destillation des Kautschuks und der Gutta-Percha resultirenden Oele

lösen die Gutta-Percha, besonders in der Wärme, vollständig auf. Aetzalkalilaugen, verdünnte Mineralsäuren (auch Flusssäure) und Salzlösungen üben keine Einwirkung darauf aus. Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure zerstören die Gutta-Percha.

Die reine Gutta-Percha, bereitet durch Fällung einer mit Thierkohle entfärbten Lösung von gereinigter Gutta-Percha in Chloroform mittelst Alkohol, besteht ebenso wie das Kautschuk nur aus einem Kohlenwasserstoff der Formel $C^{20}H^{32}$. Die Rohwaare und die daraus dargestellte gereinigte Gutta-Percha (s. oben) bestehen aus einem Gemenge jenes Kohlenwasserstoffs, der sogenannten Gutta, und Oxydationsproducten desselben, welche als Fluavil: $C^{20}H^{32}O$, und als Alban: $C^{20}H^{32}O^{2}$, bezeichnet werden. Wird gereinigte Gutta-Percha mit kaltem Alkohol behandelt, so wird ihr nur das Fluavil als ein gelblich gefärbtes, durchscheinendes Harz entzogen; kocht man alsdann den Rückstand mit Alkohol aus, so geht das Alban in Lösung und scheidet sich daraus beim freiwilligen Verdunsten als ein weisses, krystallinisches Pulver aus. Die Gutta, der Hauptbestandtheil der gereinigten Gutta-Percha (80 bis 85 Proc.), ist eine in Alkohol und Aether unlösliche, weisse, dehnbare, aber nicht sehr elastische Masse.

Wird die Gutta-Percha, besonders in feiner Vertheilung, der Einwirkung der Luft und des Lichtes ausgesetzt, so nimmt sie unter Entwickelung eines scharfen Geruches reichliche Mengen von Sauerstoff auf und verwandelt sich in Folge dessen in eine bröckliche, zerreibliche Masse, welche in Alkohol und in verdünnten Aetzlaugen reichlich löslich ist. Durch diese Veränderung wird sie unter Umständen sogar zu einem guten Leiter der Elektricität. Die Gutta-Percha oxydirt sich nicht, wenn sie geschützt vor Licht unter Wasser aufbewahrt wird. Bei der trocknen Destillation liefert die Gutta-Percha dieselben Kohlenwasserstoffe wie das Kautschuk, Isopren: $C^{5}H^{8}$, Kautschin: $C^{10}H^{16}$, und Heven: $(C^{5}H^{8})^{n}$ (s. S. 894).

Um die leichte Veränderlichkeit der Gutta-Percha durch Licht und Luft zu beseitigen und um gleichzeitig zu bewirken, dass sie erst bei höherer Temperatur erweicht, vulcanisirt man dieselbe in einer ähnlichen Weise wie das Kautschuk. Der Schwefelgehalt der vulcanisirten Gutta-Percha ist jedoch ein geringerer als der des vulcanisirten Kautschuks. Ist der Schwefelzusatz ein beträchtlicherer, so erlangt die Gutta-Percha Eigenschaften, welche sie dem Hartgummi (s. S. 895) zur Seite stellen — gehärtete Gutta-Percha —.

Um der Gutta-Percha noch grössere Elasticität und Biegsamkeit zu ertheilen, mischt man sie häufig mit Kautschuk in verschiedenen Mengenverhältnissen.

Zur Herstellung von gebleichter Gutta-Percha, welche zur Anfertigung von Gebissen und zum Ausfüllen hohler Zähne, besonders in der Zahnheilkunde, Verwendung findet, löst man nach Maschke 1 kg zerschnittener, gereinigter Gutta-Percha in 20 kg Chloroform durch mehrtägiges Digeriren

auf, fügt dann der Lösung nach 3 bis 4 Tagen etwa 400 g Wasser zu, schüttelt das Gemisch tüchtig durch und überlässt es alsdann der Ruhe. Hat sich nach etwa 2 Wochen die Flüssigkeit geklärt, so schwimmen auf der Gutta-Perchalösung alle Unreinigkeiten als eine scharf begrenzte, schleimige Schicht, von der sich die Chloroformlösung mittelst eines Hebers leicht trennen lässt. Letztere giesst man alsdann nach der Filtration in einen irdenen, gut glasirten Topf, stellt diesen auf einen Ziegelstein in eine kupferne Destillirblase, bedeckt hierauf die Chloroformlösung mit einer dünnen Schicht Wasser, giebt in die Destillirblase selbst so viel Wasser, dass der Boden des Topfes davon berührt wird, und destillirt schliesslich bei anfangs schwachem, später bis zum Kochen des Wassers verstärktem Feuer das Chloroform vollständig ab. Die gereinigte Gutta-Percha verbleibt hierbei als eine weisse, blasige Masse, welche nach dem Malaxiren mit warmem Wasser in dünne Stangen zu rollen ist. Bei der Destillation ist auf eine möglichst vollständige Entfernung des Chloroforms Bedacht zu nehmen, da geringe Mengen davon, welche hartnäckig zurückgehalten werden, leicht ein allmäliges Brüchigwerden der gebleichten Gutta-Percha veranlassen. Die auf diese Weise gereinigte Gutta-Percha zeigt gewöhnlich noch einen schwachen Stich ins Gelbliche. Um letzteren zu beseitigen, behandelt man die geklärte Chloroformlösung vor dem Abdestilliren noch mit etwas Thierkohle. Soll der gereinigten Gutta-Percha die röthliche Farbe des Zahnfleisches ertheilt werden, so fügt man 1000 Thln. derselben 1 Thl. fein vertheilten rothen Carmins zu. Die in Stangen ausgerollte Gutta-Percha ist zur besseren Conservirung ihrer Elasticität und Geschmeidigkeit unter Wasser aufzubewahren.

An Stelle von Chloroform kann behufs Darstellung von gebleichter Gutta-Percha auch Schwefelkohlenstoff oder Benzin als Lösungsmittel dienen, jedoch bedingt die Feuergefährlichkeit dieser Flüssigkeiten die Anwendung besonders construirter Destillationsapparate.

Da die Gutta-Percha die schätzenswerthen Eigenschaften des Kautschuks theilt, so findet auch sie, ebenso wie letzteres, eine ausserordentlich mannigfaltige und ausgedehnte Verwendung für technische und wissenschaftliche Zwecke.

Als Gutta-Perchapapier, *Percha lamellata*, bezeichnet man gereinigte Gutta-Percha, welche zu dünnen, durchscheinenden Blättern ausgewalzt ist. Dasselbe dient besonders zu chirurgischen Zwecken. Klebendes, leicht spaltbares oder zerreibliches Gutta-Perchapapier ist zu verwerfen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der gereinigten Gutta-Percha documentirt sich zunächst durch das Aeussere und das Verhalten bei mässiger Erwärmung. Bei gewöhnlicher Temperatur sei sie zähe, durchaus nicht bröcklig, wenig elastisch und wenig dehnbar, bei 25 bis 30° werde sie biegsam, bei 50° beginne sie zu erweichen und verwandle sich bei 60 bis 70° C. in eine plastische Masse. In Chloroform sei die Gutta-Percha bis auf einen geringen Rückstand löslich, an kochenden Alkohol gebe sie dagegen nur sehr wenig ab.

Eine Beimengung von Schwefel (Vulcanisirung) lässt sich in der Gutta-Percha, ebenso wie in dem Kautschuk, einestheils durch Kochen mit Kalilauge und Prüfen des mit Wasser verdünnten Auszuges mit Nitroprussidnatrium (vergl. S. 561) erkennen, anderentheils auch dadurch nachweisen, dass man die Gutta-Percha durch Kochen mit starker Salpetersäure oder besser durch Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure zerstört, die erzielte Lösung eindampft, den Verdampfungsrückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt

und die filtrirte Flüssigkeit alsdann mittelst Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure prüft. Die Anwesenheit von Schwefel würde sich in letzterem Falle durch eine **starke** Abscheidung von Baryumsulfat zu erkennen geben.

Traumaticin, *Traumaticinum*. Als Traumaticin findet eine Lösung von Gutta-Percha in Chloroform an Stelle von Collodium arzneiliche Anwendung. Zu dessen Darstellung übergiesst man 1 Thl. gereinigter, zuvor getrockneter und zerschnittener Gutta-Percha mit 10 Thln. Chloroform und erwärmt die Mischung so lange auf 30 bis 40° C., bis die Gutta-Percha gelöst ist. Nach dem Absetzen werde die erzielte Lösung colirt und mit noch so viel Chloroform gemischt, dass sie die Consistenz eines dünnen Syrups erlangt.

Balata. Als Balata gelangt der eingetrocknete Milchsaft von *Sapota Mülleri*, eines in Gujana und Surinam heimischen Baumes aus der Familie der Sapotaceen in den Handel. Die Balata steht in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen Kautschuk und Gutta-Percha und findet die gleiche Verwendung wie jene.

I. Gerbstoffe.

Unter **Gerbstoffen** oder **Gerbsäuren** versteht man eine Anzahl wenig charakterisirter, stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender, im Pflanzenreiche sehr verbreitet vorkommender, meist amorpher Körper, welche sich durch verschiedene gemeinsame Eigenschaften kennzeichnen. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, besitzen einen herben, adstringirenden Geschmack, werden durch Eisenoxydsalze blauschwarz oder grün gefärbt, fällen Leim- und Alkaloidsalzlösungen und gehen mit den leimgebenden Geweben der thierischen Haut unlösliche, der Fäulniss widerstehende Verbindungen ein — **Leder** —. Die Lösungen der Gerbstoffe reagiren schwach sauer und werden durch die meisten Metallsalze gefällt. Die Gerbstoffe tragen somit den Charakter schwacher Säuren. Bei der trocknen Destillation erleiden sie eine Zersetzung; unter den dabei auftretenden Producten befindet sich meist Brenzcatechin: $C^6H^4(OH)^2$. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder ätzenden Alkalien erleiden die Gerbstoffe eine Spaltung, indem sie neben Zucker rothe, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in ätzenden Alkalien lösliche Körper — **Phlobaphene** — liefern. Letztere Spaltungsproducte kommen zum Theil bereits fertig gebildet in den betreffenden Pflanzen vor. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern die Gerbstoffe, bezüglich die Phlobaphene, aromatische Verbindungen, und zwar die meisten Phloroglucin: $C^6H^3(OH)^3$, und Protocatechusäure: $C^6H^3(OH)^2CO.OH$.

Zur Gewinnung der Gerbstoffe pflegt man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser zu extrahiren, den filtrirten Auszug mit neutralem oder basisch-essigsaurem Blei zu fällen und den hierdurch erzielten

Niederschlag, nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, durch Schwefelwasserstoff unter Wasser zu zersetzen.

Ueber die Constitution der Gerbstoffe ist nur wenig bekannt. Da dieselben beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren neben anderen Spaltungsproducten Zucker liefern, so hat man sie häufig zu den Glycosiden (s. dort) gezählt oder sie wenigstens in nahe Beziehung zu letzterer Classe von Verbindungen gebracht. Die Thatsache dieser Zuckerbildung ist jedoch allein nicht ausreichend, um die Gerbstoffe als Glycoside zu kennzeichnen, um so mehr, als es bisher nicht bewiesen ist, dass jener Zucker darin schon präformirt, bezüglich in der ätherartigen Bindungsweise wie in den ächten Glycosiden darin enthalten ist. Ferner sind die ächten Glycoside sämmtlich krystallisirbar, wogegen die Gerbstoffe nur amorph sind. Zwar scheint der aus den Gerbstoffen abscheidbare Zucker in den meisten Fällen Traubenzucker zu sein, jedoch findet die Abspaltung desselben gewöhnlich nicht mit der Leichtigkeit und Schnelligkeit statt, wie dies bei den ächten Glycosiden der Fall ist. Bei der Mehrzahl der Gerbstoffe bedarf es zur Abspaltung von Zucker eines so anhaltenden Kochens mit verdünnten Mineralsäuren, dass bereits ein Theil desselben durch diese Behandlungsweise in weitere Zersetzungsproducte übergeführt wird. Vielleicht sind die Gerbstoffe, entsprechend der Vermuthung von Hlasiwetz, als ätherartige Abkömmlinge des Dextrins oder der Gummiarten aufzufassen, ähnlich wie sich die ächten Glycoside (s. dort) vom Traubenzucker ableiten.

Die Gerbstoffe finden zum Theil eine ausgedehnte technische Verwendung zum Gerben thierischer Häute, d. h. zur Herstellung des Leders.

Die thierische Haut besitzt im frischen Zustande vermöge ihres Gehaltes an leimgebendem Gewebe die Eigenschaft, feucht rasch zu faulen und getrocknet hart und spröde zu werden. Das Gerben der thierischen Haut, bezüglich die Lederfabrikation, bezweckt einestheils die Neigung der Haut zur Fäulniss aufzuheben, anderentheils, unbeschadet ihrer Biegsamkeit und Geschmeidigkeit, sie widerstandsfähig gegen Wasser etc. zu machen. Diese Umwandlung der Haut in Leder kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Je nach der Art der Gerbmaterialien und der Methode des Gerbens unterscheidet man roth- oder lohgares Leder, weiss- oder alaungares Leder und sämisch- oder fettgares Leder.

Die Roth- oder Lohgerberei, welche sich mit der Umwandlung der von den übrigen Theilen des Felles befreiten, für die Lederbildung allein tauglichen Lederhaut (Corium) in roth- oder lohgares Leder beschäftigt, verwendet als Gerbmaterial gerbstoffhaltige Vegetabilien (Eichen- und Fichtenrinde, Sumach etc.), mit deren Gerbstoff sie die Hautfaser vollständig imprägnirt. Ob das hierbei gebildete Leder als eine chemische Verbindung von thierischer Haut mit Gerbstoff aufzufassen ist, oder ob dasselbe nur als Haut zu definiren ist, welche ihre Geschmeidigkeit dadurch bewahrte, dass ihre Fasern durch

Imprägnirung und Umhüllung mit Gerbstoff beim Trocknen am Zusammenkleben gehindert wurden, ist noch unentschieden.

In der Alaun- oder Weissgerberei geschieht die Umwandlung der thierischen Lederhaut in Leder nicht durch Gerbstoff, sondern durch ein Gemisch aus Alaun und Kochsalz. Bei der Sämisch- oder Oelgerberei wird das Leder durch Imprägniren der entsprechend vorbereiteten Lederhäute mit Fett oder Thran und darauf folgendes Walken erzeugt.

Die zur Lederbildung geeigneten Gerbstoffe, welche das Gerbmaterial der Lohgerber bilden, werden auch als physiologische Gerbsäuren bezeichnet, während die zum Gerben nicht geeigneten, aber als Arzneisubstanz verwendbaren Gerbstoffe (z. B. Gallusgerbsäure, s. S. 759) pathologische Gerbsäuren genannt werden. Die physiologischen Gerbsäuren geben bei der Gährung und bei der Einwirkung von verdünnten Säuren keine Gallussäure und bei der trocknen Destillation kein Pyrogallol, wie solches bei dem Hauptvertreter der pathologischen Gerbsäuren, der Gallusgerbsäure, der Fall ist (s. dort).

Da der Werth der Gerbmaterialien ausschliesslich von der Menge der in denselben enthaltenen Gerbsäuren abhängig ist, so ist die wenigstens annähernde quantitative Bestimmung der letzteren von grosser Wichtigkeit für die Praxis. Derartige Bestimmungen werden jedoch durch den Umstand sehr erschwert, dass die in den gewöhnlichen Gerbmaterialien vorhandenen Gerbsäuren im reinen Zustande kaum bekannt sind, und dass ferner durch die Fällungsmittel von Gerbstoffen, wie Leimlösung, Metallsalze, Alkaloide etc., auch die die Gerbstoffe in den Pflanzen begleitenden fremdartigen Substanzen zum Theil mit niedergeschlagen werden. In den meisten Fällen kann es sich daher bei der Untersuchung von Gerbmaterialien nur um die Ermittelung relativer Werthe handeln, indem man das Verhalten des Untersuchungsobjectes gegen ein bestimmtes Fällungsmittel mit dem vergleicht, welches eine notorisch gute Probe des gleichartigen Materiales gegen dasselbe Fällungsmittel zeigt.

Um z. B. den Werth einer Eichenrinde als Gerbmaterial zu ermitteln, kocht man 20 bis 25 g einer richtigen Durchschnittsprobe im gepulverten Zustande 1 Stunde lang mit $^3/_4$ l Wasser, verdünnt nach dem Erkalten auf 1 l und filtrirt den Auszug durch ein trocknes Filter in ein trocknes Gefäss. Zu 50 ccm des auf diese Weise erzielten Auszuges fügt man alsdann unter Umrühren aus einer Bürette so viel frisch bereiteter Gelatinelösung (5 g getrockneter Gelatine auf 1 l) zu, bis durch weiteren Zusatz keine Trübung mehr eintritt. Ein Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder von etwas Chlorammonium beschleunigt die Klärung der Flüssigkeit. Den gleichen Versuch führe man unter Einhaltung derselben Bedingungen mit einem Durchschnittsmuster einer notorisch guten, zu Gerbereizwecken geeigneten Eichenrinde aus und vergleiche die in beiden Fällen verbrauchte Cubikcentimeter-Zahl von Gelatinelösung.

Ueber die gewichtsanalytische Bestimmung des Gerbstoffs s. unter Theegerbsäure.

Eichengerbsäure: $C^{17}H^{16}O^{9}$ (?). Die in der Eichenrinde neben Eichenroth, Quercit, Laevulin *), Traubenzucker, Gallussäure, Ellagsäure, Harz und anderen Stoffen enthaltene Gerbsäure bildet ein amorphes gelbbraunes oder röthlich-weisses Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Durch Eisenchlorid wird sie tief schwarz gefärbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert die Eichengerbsäure Eichenroth (Phlobaphen): $C^{14}H^{6}O^{6} + \frac{1}{2}H^{2}O$ (?), ein rothbraunes, amorphes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Von ätzenden Alkalien wird das Eichenroth mit rothbrauner Farbe gelöst. Die Beziehungen, welche zwischen dem Eichenroth und der Eichengerbsäure obwalten, sind noch nicht sicher bekannt, ebenso ist es bisher unentschieden, ob die Eichengerbsäure als ein Glycosid zu betrachten ist oder nicht. (Nach Etti und Löwe ist sie kein Glycosid.)

Der Eichengerbsäure sehr ähnlich ist die in der Weidenrinde enthaltene Weidengerbsäure, welche mit Eisenchloridlösung eine blauschwarze Fällung liefert.

Die Gerbsäuren der Kiefernrinde und der Kiefernnadeln, die Pinicortannsäure, Cortepinitannsäure, Tannecortepinsäure, Pinitannsäure, Oxypinotannsäure, Tannopinsäure, Ceropinsäure etc., ebenso die Gerbsäure der Blätter von *Ledum palustre*, die Leditannsäure, sind nur höchst unvollkommen bekannt.

Chinagerbsäure: $C^{14}H^{16}O^{9}$ (?). Die in der Mehrzahl der Chinarinden enthaltene Chinagerbsäure bildet ein hellgelbes, zerreibliches, hygroskopisches Pulver von herbem Geschmacke. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, färbt Eisenoxydsalze grün, fällt Leim-, Eiweiss-, Stärke- und Brechweinsteinlösung und wird durch verdünnte Säuren in Glycose und Chinaroth gespalten. Das Chinaroth, welches vorzugsweise die Farbe der rothen und braunen Chinarinden bedingt, ist ein rothbraunes, in Wasser kaum lösliches Pulver. Alkohol, Salmiakgeist, sowie Kali- oder Natronlauge lösen dasselbe mit rothbrauner Farbe auf. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt daraus im Wesentlichen Protocatechusäure. Dem Chinaroth verwandt scheint das Chinaphlobaphen der gelben Chinarinden und das Lignoïn der Huanuco-Chinarinde zu sein.

Chinovagerbsäure: $C^{28}H^{26}O^{12}$ (?), ist die Gerbsäure der als *China nova* bezeichneten Rinde. Sie bildet eine bernsteingelbe, zerreibliche Masse von herbem Geschmack, welche in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, leicht löslich ist. Sie färbt Eisenoxydsalze dunkelgrün, fällt aber Leimlösung nicht. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie gespalten in Traubenzucker und Chinovaroth. Letzteres findet sich auch bereits fertig gebildet in der *China nova* vor. Es ist eine fast schwarze, harzartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Ammoniak lösliche Masse.

Ratanhiagerbsäure, die Gerbsäure der Ratanhiawurzel (von *Krameria triandra*), ist eine röthliche, amorphe Masse, die durch Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker und Ratanhiaroth gespalten wird. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt.

---

*) Das Laevulin: $C^{6}H^{10}O^{5}$, welches ausser in der Eichenrinde sich auch in den Topinamburknollen findet, ist nach Tollens und Dieck mit der sogenannten Synanthrose (s. S. 661), welcher früher die Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$ zuertheilt wurde, identisch. Das Laevulin ist im reinen Zustande eine gummi- oder dextrinartige, optisch inactive Masse, welche vielleicht als Zwischenproduct zwischen Inulin und Laevulose aufzufassen ist. Beim Kochen mit Schwefelsäure liefert es Laevulinsäure (vergl. S. 653).

Filixgerbsäure, die Gerbsäure der Farrenkrautwurzel (von *Aspidium Filix mas*), ist der Chinagerbsäure ähnlich. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt. Verdünnte Säuren spalten sie in Traubenzucker und Filixroth.

Granatgerbsäure: $C^{20}H^{16}O^{13}$(?), ist neben Gallussäure in der Wurzelrinde von *Punica Granatum* enthalten. Sie bildet eine bräunlich-gelbe, adstringirend schmeckende Masse, welche löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether ist. Mit Eisenchloridlösung liefert sie einen tief schwarzen Niederschlag. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Ellagsäure (s. S. 763) und Traubenzucker gespalten.

Caffeegerbsäure: $C^{15}H^{18}O^{8}$ (Chlorogensäure), findet sich in den Blättern und Samen des Caffeebaumes, sowie in der Caincawurzel (von *Chiococca racemosa*). Sie ist eine amorphe, adstringirend schmeckende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, welche Eisenoxydsalzlösung grün färbt und Eisenoxydulsalzlösung auf Zusatz von Ammoniak schwarz fällt. An der Luft, besonders bei Gegenwart von etwas Ammoniak, verändert sich die Caffeegerbsäure leicht; sie löst sich alsdann mit grünlicher oder bläulicher Farbe in Folge der Bildung von wenig charakterisirten, als Viridinsäure, Caffeansäure oder Coerulinsäure bezeichneten Verbindungen. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert die Caffeegerbsäure Chinon (s. S. 710) und Ameisensäure. Beim Kochen mit Kalilauge wird sie in Caffeesäure (s. S. 770) und Traubenzucker, bezüglich dessen Zersetzungsproducte verwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird Protocatechusäure gebildet.

Theegerbsäure. Die in dem chinesischen Thee neben Quercetin: $C^{24}H^{16}O^{11}$, und Gallussäure (im schwarzen Thee, den Blättern von *Thea Bohea*, neben Gallussäure und der ihr vielleicht verwandten Boheasäure: $C^{7}H^{10}O^{6}$[?]), vorhandene Gerbsäure scheint mit der Gallusgerbsäure identisch zu sein oder zu ihr in naher Beziehung zu stehen.

Zur Bestimmung der Gerbsäure in den Theeblättern kocht man nach Edor 2 g einer guten Durchschnittsprobe dreimal mit je 100 ccm Wasser ½ bis 1 Stunde lang, erhitzt alsdann die gesammten, filtrirten Auszüge bis nahe zum Sieden, wobei sich der etwa gebildete Niederschlag von gerbsaurem Coffeïn wieder löst, und fügt hierauf 25 bis 30 ccm einer Lösung von Kupferacetat (1 : 20) zu. Der sofort entstehende flockige, braune Niederschlag von gerbsaurem Kupferoxyd ist sodann auf einem Filter zu sammeln, mit heissem Wasser gut auszuwaschen, zu trocknen und in einem Porcellantiegel zu glühen. Nach dem Erkalten werde der Tiegelinhalt mit Salpetersäure befeuchtet, abermals geglüht und nach dem Erkalten im Exsiccator als Kupferoxyd: CuO, gewogen. Anstatt den geglühten Kupferniederschlag mit Salpetersäure in Kupferoxyd überzuführen, kann man denselben auch durch Glühen im Wasserstoffstrome in metallisches Kupfer überführen und letzteres nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome zur Wägung bringen. 1 g Kupferoxyd = 0,798 g Kupfer entsprechen 1,3061 g Gerbstoff *).

*) Der Durchschnittsgehalt an Gerbstoff etc. beträgt im guten schwarzen (a) und grünen Thee (b):

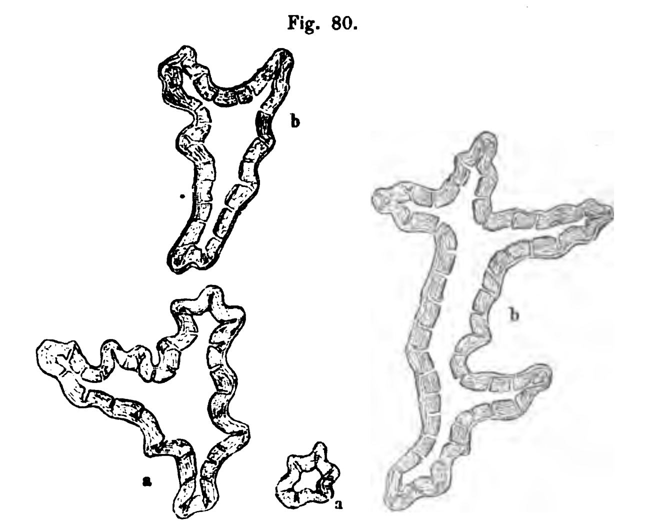
	Wasser	Coffeïn	Gerbstoff	Extract	Asche
a.	10 bis 12	1,3 bis 1,5	10,0	38,7	5,6
b.	10 „ 12	1,3 „ 1,5	12,4	41,3	5,7

Die Bestimmung des Wassergehalts geschieht durch Trocknen bei 100°, die des Extractgehaltes durch 2- bis 3 maliges Aufbrühen von 5 g Thee mit heissem Wasser, Filtriren

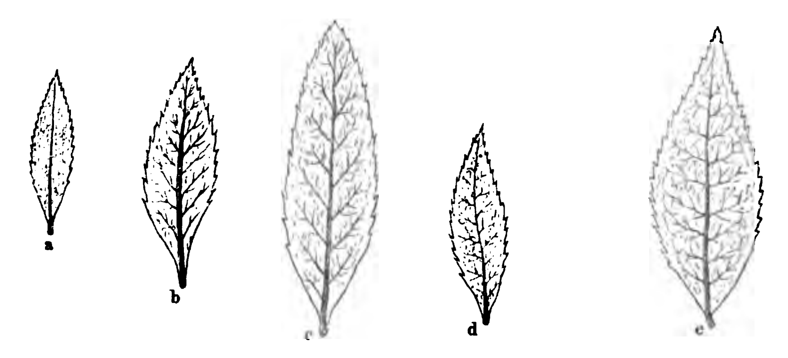
Moringerbsäure: $C^{13}H^{10}O^{6}$, Maclurin, findet sich, begleitet von Morin: $C^{12}H^{8}O^{5}$ (s. dort), im Gelbholze, dem Stammholze der in Westindien heimischen *Morus tinctoria s. Maclura tinctoria.* Der kochend bereitete wässe-

der heissen Auszüge nach je $1/2$ stündigem Stehen, Eindampfen in einem gewogenen Schälchen und Wägen nach dem Trocknen bei 100° C. Derselbe betrage im Minimum 30 Proc. Die Theeasche sei zur Hälfte in Wasser löslich und enthalte nur geringe

Fig. 80.



Spicularzellen von Thea, 300 fache Vergrösserung (aus dem Parenchym eines älteren Blattes).
a Querschnitt, *b* Längsschnitt.



Blätter von *Thea chinensis L. var. Bohea* **).
a im Knospenzustande, *b c d e* weiter entwickelt.

Mengen Eisen. Ueber die Bestimmung des Coffeïns s. dort; über den Nachweis von Catechu s. unten, über den des Campechenholzextractes s. unter Haematoxylin.

**) Die Abbildungen der Theeblätter etc. sind auf Veranlassung des Verfassers von Herrn Apotheker Dr. Adolf Meyer nach der Natur gezeichnet worden.

rige Auszug des Gelbholzes scheidet beim Abkühlen zunächst das schwer lösliche Morin ab, während das leicht lösliche Maclurin aufgelöst bleibt. Letzteres wird durch Eindampfen der von dem Morin getrennten Flüssigkeit, Ver-

---

Die Hauptverfälschung des Thees besteht in einem Zusatze von bereits extrahirten und wieder getrockneten Theeblättern, sowie von anderen gerbstoffhaltigen Blättern, wie von Weiden, Pappeln, Erdbeeren, *Epilobium angustifolium*, Schlehen, Rosen, Eschen etc.

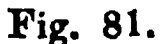
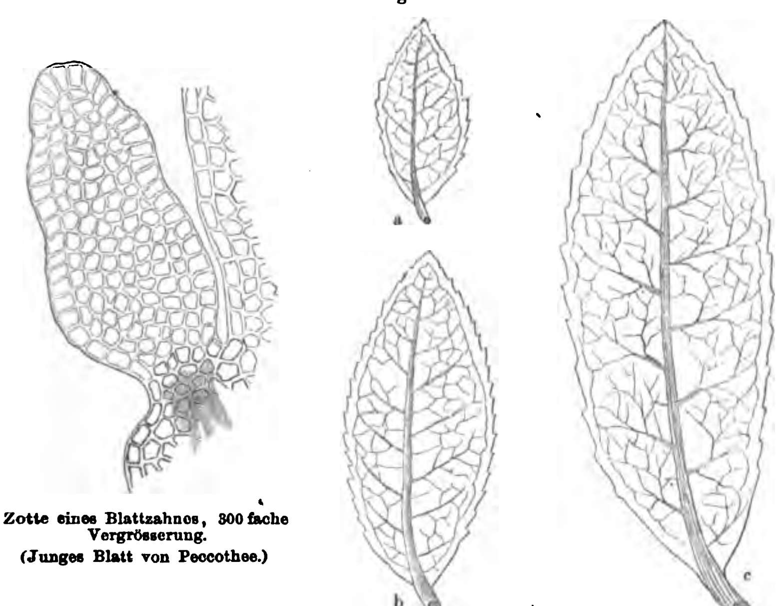


Fig. 81.

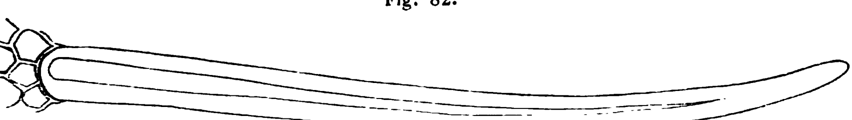


Zotte eines Blattzahnes, 300 fache Vergrösserung.
(Junges Blatt von Peccothee.)

Blätter von *Thea chinensis L. var. viridis.*
a kaum entfaltet, *b* halb ausgewachsen, *c* vollständig ausgebildet.

Erstere Verfälschung kennzeichnet sich durch geringen Extract-, Gerbstoff- und Coffeïngehalt, letztere, nach dem Aufweichen in warmem Wasser, durch die Form. Die ausgewachsenen Theeblätter charakterisiren sich ferner durch die eigenthümlichen, dickwandigen Spicularzellen (Fig. 80), welche sich im Parenchym nahe den Mittel- und

Fig. 82.



Haar des Blattes von Thea (kleines Exemplar), Vergrösserung 300.

stärkeren Seitenrippen befinden. Diese Spicularzellen fehlen den jüngeren Blättern, welche die feinen Pecco- und Imperialsorten bilden. Bei letzteren sind die stets wohl erhaltenen Zotten der Blattzähne (Fig. 81) und die zahlreichen, eigenthümlichen Haare (Fig. 82) für die Erkennung von Bedeutung. Die Spicularzellen werden durch Aufweichen der Theeblätter in verdünnter Kalilauge sichtbar gemacht.

setzen derselben mit Salzsäure und Umkrystallisiren des sich abscheidenden gelben Niederschlags aus Salzsäure enthaltendem Wasser gewonnen. Die Moringerbsäure bildet im vollkommen reinen Zustande ein farbloses, krystallinisches Pulver von süsslichem, adstringirendem Geschmacke. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung fällt Eisenoxydsalze schwarzgrün. Schmelzendes Kalihydrat spaltet die Moringerbsäure in Phloroglucin und Protocatechusäure. Bei der trocknen Destillation derselben bildet sich Brenzcatechin.

Das Gelbholzextract findet Verwendung in der Färberei.

Dividivigerbsäure (Ellagengerbsäure): $C^{14}H^{10}O^{10}$ (?). Die Schoten des in Südamerika wachsenden Strauches *Caesalpinia coriaria* enthalten unter der Epidermis der Schale reichliche Mengen eines Gerbstoffes, welcher die Anwendung dieser Schoten in der Färberei veranlasst hat. Dieser Gerbstoff bildet eine amorphe, leicht zerreibliche, bräunliche Masse, deren Lösung durch Eisenoxydsalze blauschwarz gefällt wird. Durch Erhitzen mit Wasser auf 108 bis 110° C. geht er in Ellagsäure (s. S. 763) über.

Mit der Gerbsäure der Dividivischoten ist nach J. Löwe die Gerbsäure der Myrobalanen, der aus Indien kommenden birnförmigen Früchte einer Terminaliaart, identisch.

Kastaniengerbsäure: $C^{26}H^{24}O^{12}$ (?), ist in der Rinde der Wurzel, des Stammes, der Aeste, der Fruchtschalen, sowie der Deckblätter der Blatt- und Blüthenknospen von *Aesculus hippocastanum* enthalten. Sie bildet ein fast farbloses, adstringirend schmeckendes, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Pulver, dessen Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure scheiden sich rothe Flocken von Kastanienroth: $C^{26}H^{22}O^{11}$ (?), ab, die beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin und Protocatechusäure liefern.

Tormentillgerbsäure findet sich neben geringen Mengen von Ellagsäure und Chinovasäure in der Wurzel von *Potentilla Tormentilla*. Sie ist eine amorphe, gelblich-röthliche, in Wasser leicht lösliche Masse, welche durch verdünnte Säuren in Tormentillroth und Zucker gespalten wird. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Hopfengerbsäure: $C^{25}H^{24}O^{13}$. Die Gerbsäure der Hopfenzapfen bildet ein rehfarbiges, in Wasser, verdünntem Alkohol und Essigäther leicht lösliches Pulver. Die wässerige Lösung fällt Eiweiss, macht Leimlösung opalisirend, ohne jedoch eine Fällung zu verursachen und färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich in amorphes, zimmtbraun gefärbtes Hopfenroth: $C^{19}H^{14}O^{8}$, und Traubenzucker. Das Hopfenroth wird durch schmelzendes Kalihydrat in Phloroglucin und Protocatechusäure übergeführt.

Ueber Catechugerbsäure und über Kinogerbsäure s. S. 890.

Auch Färbungen des Thees mit Berlinerblau, Curcuma und Indigo, Graphit, Kampechenholzextract etc. kommen bisweilen vor.

Die Gegenwart von Catechu macht sich in dem Thee zunächst durch die mehr oder minder rothbraune Färbung des heissen wässerigen Auszuges bemerkbar; ächter Thee liefert unter den gleichen Bedingungen einen weit weniger gefärbten, nur gelblichen oder bräunlich-gelben Aufguss. Der heiss bereitete wässerige Auszug des ächten Thees erleidet ferner durch Bleiacetat eine schmutzig-gelbe, catechuhaltiger dagegen eine rothbraune Fällung.

K. Flechtensäuren.

Von den Säuren, welche in einigen Flechtenarten vorkommen, den sogenannten Flechtensäuren, sind bereits S. 367 die Roccellsäure: $C^{17}H^{32}O^4$, und S. 757 die Orsellinsäure: $C^8H^8O^4$, erwähnt worden. Im Nachstehenden sollen noch einige andere derartige Säuren eine kurze Besprechung finden.

Lecanorsäure: $C^{16}H^{14}O^7 + H^2O$ (Orsellsäure, Diorsellinsäure), findet sich in mehreren Flechten der Gattungen *Roccella, Lecanora* und *Variolaria* (namentlich *R. tinctoria*), denen sie durch Extrahiren mit Aether entzogen wird. Sie krystallisirt in farb-, geruch- und geschmacklosen, bei 153° C. schmelzenden Nadeln, welche in Wasser fast unlöslich sind. Beim Kochen mit Wasser oder ätzenden Alkalien wird sie in 2 Mol. Orsellinsäure: $C^8H^8O^4$ (s. S. 757), zerlegt. Bei der trocknen Destillation liefert sie Orcin (s. S. 711). Eisenchlorid färbt die weingeistige Lösung der Lecanorsäure ebenso wie die der Orsellinsäure dunkel purpurroth.

Erythrin: $C^{20}H^{22}O^{20} + 1\frac{1}{2}H^2O$ (Erythrinsäure, Diorsellinsäure-Erythritäther), ist in *Roccella fuciformis* und vielleicht auch noch in einigen anderen Flechten enthalten, welchen es durch Extraction mit kalter Kalkmilch entzogen wird. Das Erythrin krystallisirt in sternförmig gruppirten, geruch- und geschmacklosen Nadeln, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Orsellinsäure (s. S. 757) und Pikroerythrin: $C^{12}H^{16}O^7 + H^2O$ (Orsellinsäure-Erythritäther), welches bei anhaltendem Kochen weiter in Erythrit: $C^4H^{10}O^4$, und Orsellinsäure: $C^8H^8O^4$, gespalten wird. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Erythrins purpurroth.

Evernsäure: $C^{17}H^{16}O^7$, kommt in *Evernia Prunastri* vor und wird daraus durch Ausziehen mit Kalkmilch und Ausfällen mit Salzsäure gewonnen. Sie bildet kleine, weisse, bei 164° C. schmelzende Krystalle, die in kaltem Wasser unlöslich sind. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt sie in Everninsäure: $C^9H^{10}O^4$, und Orsellinsäure: $C^8H^8O^4$. Die Everninsäure krystallisirt in farblosen, bei 157° C. schmelzenden Nadeln. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie CO^2 und Orcin.

Usninsäure: $C^{18}H^{18}O^7$, gehört zu den verbreitetsten Flechtensäuren. Sie findet sich in den verschiedenen Vertretern der Gattungen *Usnea, Cladonia, Ramalina, Parmelia, Lecanora, Evernia, Biatora* und *Levidia*, denen sie durch Aether entzogen wird. Die Usninsäure krystallisirt in gelben, glänzenden, bei 200 bis 203° C. schmelzenden Nadeln oder Blättchen. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol, selbst auch beim Kochen, schwer löslich. Eisenchlorid färbt ihre Lösung nicht. Bei der trocknen Destillation, sowie beim Kochen mit Kalilauge, liefert sie Betaorcin (s. S. 712).

Isomer mit der Usninsäure und in dem Verhalten ihr sehr ähnlich ist die in *Cladonia rangiferina* vorkommende Beta-Usninsäure (Cladonsäure, Cladoninsäure), welche jedoch schon bei 175° C. schmilzt. Auch die in *Usnea barbata* vorkommende Carbousninsäure: $C^{19}H^{16}O^8$, ebenso die in *Lecanora atra* und in *Stereocaulon vesuvianum* enthaltene Atranorsäure: $C^{19}H^{18}O^8$, sind der Usninsäure sehr ähnlich.

Vulpinsäure: $C^{19}H^{14}O^5$, findet sich in *Cetraria s. Evernia vulpina*, und kann derselben durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform entzogen werden. Sie krystallisirt in gelben, durchsichtigen, sublimirbaren Prismen, die in Wasser und Alkohol kaum löslich sind. Beim Kochen mit Barythydrat spaltet sie sich in Phenylessigsäure (s. S. 740), Oxalsäure und Methylalkohol; beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Methylalkohol, Kohlensäureanhydrid und die in farblosen, bei 154° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Oxatolylsäure: $C^{16}H^{16}O^3$. Letztere zerfällt durch starke Kalilauge in Oxalsäure und Toluol. Durch Erhitzen auf 200° geht die Vulpinsäure unter Abspaltung von Methylalkohol in Pulvinsäureanhydrid: $C^{18}H^{10}O^4$, über, welches durch Kochen mit Kalkmilch in Pulvinsäure: $C^{18}H^{12}O^5$, verwandelt wird.

Die Parellsäure: $C^9H^6O^4$, welche neben Lecanorsäure in *Lecanora Parella* enthalten ist; die Barbatinsäure: $C^{19}H^{20}O^7$ (Usnetinsäure), der *Usnea barbata*; die Lobarsäure: $C^{34}H^{32}O^{10}$, der *Parmelia saxatilis* und die Patellarsäure: $C^{17}H^{20}O^{10}$, der *Patellaria scruposa* sind nur wenig bis jetzt studirt worden.

Cetrarsäure: $C^{18}H^{16}O^8$ (Cetrarin), kommt neben Lichenstearinsäure: $C^{14}H^{24}O^3$, in der als isländisches Moos bekannten Flechte *Cetraria islandica* vor. Zu ihrer Darstellung extrahirt man die Flechte mit kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kalium, fällt den Auszug nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure und kocht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag zur Entfernung der Lichenstearinsäure wiederholt mit Alkohol von 42 bis 45 Proc. aus. Die Cetrarsäure ist ein weisses, krystallinisches, bitter schmeckendes Pulver, welches fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol ist. Beim Erhitzen zersetzt sie sich.

Die Lichenstearinsäure: $C^{14}H^{24}O^3$, bildet glänzende, bei 120° C. schmelzende, nicht bitter schmeckende Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

L. Pyridinbasen.

Die zur Gruppe der Pyridinbasen gehörenden Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-5}N$. Dieselben finden sich in den theerartigen Producten der trocknen Destillation stickstoffhaltiger, kohlenstoffreicher organischer Verbindungen, wie z. B. des Torfes, der Steinkohlen und besonders der Knochen. Sie treten ferner auf als Zersetzungsproducte einiger Alkaloïde. Auch im Tabacksrauch scheint die Mehrzahl der Pyridinbasen vorzukommen. Synthetisch sind einige derselben aus den Aldehydammoniaken der Fettreihe dargestellt worden. Die dieser Gruppe von Basen angehörenden Verbindungen sind:

Pyridin: C^5H^5N,	Parvolin: $C^9H^{13}N$,
Picolin: C^6H^7N,	Corindin: $C^{10}H^{15}N$,
Lutidin: C^7H^9N,	Rubidin: $C^{11}H^{17}N$,
Collidin: $C^8H^{11}N$,	Viridin: $C^{12}H^{19}N$.

Soweit diese Basen sich nicht auf synthetischem Wege oder durch Zersetzung von Alkaloïden darstellen lassen, werden dieselben aus den Producten der trocknen Destillation der Knochen, dem animalischen Theer, *Oleum animale foetidum*, gewonnen. Zu diesem Zwecke schüttelt man den animalischen Theer mit verdünnter Salzsäure, zerlegt die in Lösung gehenden salzsauren Salze jener Basen durch Aetzkali und sucht die hierdurch wieder abgeschiedenen freien Basen durch oft wiederholte, fractionirte Destillation von einander zu scheiden.

Die Pyridinbasen sind farblose, stark alkalisch reagirende, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten von stechendem Geruche. Die kohlenstoffärmeren Basen sind in Wasser leicht löslich, die kohlenstoffreicheren lösen sich in Wasser nur wenig oder gar nicht auf. Mit Säuren verbinden sie sich, ähnlich wie die Aminbasen (s. S. 525), durch directe Addition, ohne Abspaltung von Wasser, zu Salzen. Mit Alkyljodid vereinigen sie sich, entsprechend den tertiären Monaminen (s. S. 525), zu Alkylammoniumjodiden, aus denen Aetzalkalien die betreffenden Basen nicht abscheiden, wogegen frisch gefälltes Silberoxyd dieselben in stark kaustische, den Tetraalkylammoniumhydroxyden entsprechende Basen überführt, z. B.:

$$C^5H^5N + C^2H^5J = C^5H^5(C^2H^5)NJ,$$
$$2\,[C^5H^5(C^2H^5)NJ] + Ag^2O + H^2O = 2\,AgJ + 2\,[C^5H^5(C^2H^5)N\,.\,OH].$$

Durch Salpetersäure oder Chromsäure werden die Pyridinbasen nur wenig oder gar nicht angegriffen.

Pyridin: C^5H^5N, entsteht bei der trocknen Destillation der Pyridinmono-, Di- und Tricarbonsäure mit Aetzkalk; beim Kochen von Piperidin mit concentrirter Schwefelsäure; beim Leiten von Acetylen und Cyanwasserstoff durch ein glühendes Rohr, sowie bei der Destillation von Salpetersäure-Isoamyläther mit P^2O^5. Zu seiner Darstellung dienen die flüchtigeren Antheile des animalischen Theers.

Das Pyridin bildet eine farblose, widrig scharf riechende Flüssigkeit, welche sich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaktion löst. Beim Aufbewahren nimmt es allmälig eine braune Färbung an. Es siedet bei 115° C. und besitzt bei 0° ein specif. Gewicht von 0,980. Das Pyridin ist eine starke Base, welche sich mit Säuren leicht zu Salzen verbindet. Das salzsaure Salz C^5H^5N, HCl, ist zerfliesslich; mit Platinchlorid liefert es ein schwer lösliches Doppelsalz $(C^5H^5N, HCl)^2PtCl^4$. Bei Gegenwart von Natrium geht das Pyridin, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen in das polymere Dipyridin: $C^{10}H^{10}N^2$, über, welches in farblosen, bei 108° C. schmelzenden, sublimirbaren Nadeln krystallisirt.

Die Constitution des Pyridins ist vermuthlich der des Benzols sehr ähnlich. Aus seinem chemischen Verhalten und aus seiner Bildungsweise aus den durch Oxydation des Chinolins entstehenden Pyridincarbonsäuren geht mit Wahr-

scheinlichkeit hervor, dass es als Benzol aufzufassen ist, in welchem eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist:

```
      CH              CH
  HC/  \CH        HC/  \CH
   ||   |          ||   |
  HC\  //CH       HC\  //CH
      CH               N
    Benzol          Pyridin
```

Von dem Pyridin leiten sich durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Gruppe CO.OH eine Anzahl von Säuren, „Pyridincarbonsäuren", ab, welche zum Theil in naher Beziehung zu den Alkaloiden stehen; beim Erhitzen mit Aetzkalk liefern sie sämmtlich Pyridin.

Pyridinmonocarbonsäuren: $C^5H^4N - CO.OH$ (Carbopyridinsäuren), sind in drei Isomeren bekannt:

1. Nicotinsäure, wird erhalten bei der Oxydation des Nicotins mit Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat; neben Picolinsäure bei der Oxydation des Picolins (Siedep. 132 bis 140° C.) mittelst Kaliumpermanganat; beim Kochen von Cyanpyridin: $C^5H^4N.CN$, mit Salzsäure, sowie bei der Oxydation von Aethylpyridin mittelst Chromsäure. Sie bildet farblose, nadelförmige, bei 228° C. schmelzende Krystalle, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser löslich sind.

2. Picolinsäure, durch Oxydation des α-Picolins entstehend, bildet ein Aggregat von feinen, weissen, geruchlosen, sublimirbaren, bei 134,5 bis 136° C. schmelzenden Nadeln, welche leicht in Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind.

3. Pyrocinchomersäure (Isonicotinsäure) bildet sich beim Schmelzen von β-Pyridindicarbonsäure. Sie verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen, und sublimirt in schönen, tafelförmigen Krystallen, welche im verschlossenen Rohre bei 305° C. schmelzen.

Pyridindicarbonsäuren: $C^5H^3N(CO.OH)^2$, (Dicarbopyridinsäuren) sind bisher in fünf Isomeren bekannt:

1. α-Pyridindicarbonsäure (Chinolinsäure), durch Oxydation von Chinolin (synthetisch oder aus Cinchonin oder aus Steinkohlentheer bereitet) mittelst Kaliumpermanganat dargestellt, bildet kurze, glänzende, bei 222 bis 225° C. schmelzende Prismen, welche schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Durch Eisenvitriollösung wird sie röthlich gefärbt.

2. β-Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure), entsteht bei der Oxydation von Chinin und von Cinchonin (neben Pyridintricarbonsäure, Cinchoninsäure und Chinolsäure) mittelst Salpetersäure. Sie krystallisirt in farblosen, in Wasser schwer löslichen Nadeln, welche bei 249 bis 251° C. unter Zersetzung schmelzen. Sie wird durch Eisenvitriollösung nicht gefärbt. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) wird sie in die stickstofffreie Cinchonsäure: $C^7H^6O^5$, übergeführt. Letztere Verbindung zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäureanhydrid und Pyrocinchonsäure: $C^6H^6O^3$, welche aus Wasser in perlmutterglänzenden, bei 90° C. schmelzenden Tafeln krystallisirt.

Mit der β-Pyridindicarbonsäure ist die Dicarbonsäure identisch, welche beim Erhitzen von Pyridintricarbonsäure auf 185 bis 190° C. gebildet wird. Dasselbe gilt für die Säure, welche beim Erhitzen von Apophyllensäure:

$C^8H^7NO^4$, dem Oxydationsproducte des Cotarnins, mit Salzsäure auf 240 bis 250° C. entsteht.

3. Isocinchomeronsäure wird neben der mit ihr isomeren Lutidinsäure gebildet bei der Oxydation des zwischen 150 und 170° C. siedenden Antheils des animalischen Theers mittelst übermangansauren Kaliums. Sie krystallisirt in mikroskopischen Blättchen, und zwar aus heisser Lösung mit 1 Mol., aus kalter Lösung mit 1½ Mol. H^2O. Sie ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in heissem Wasser. Sie schmilzt bei 236° C. und sublimirt zum Theil unzersetzt. Eisenvitriol färbt ihre Lösung oder die ihrer Salze röthlich-gelb.

4. Lutidinsäure, welche neben Isocinchomeronsäure entsteht, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Sie ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie schmilzt bei 219,3° C. Eisenvitriollösung färbt ihre Auflösung blutroth.

5. Eine fünfte isomere Pyridindicarbonsäure wird gebildet bei der Oxydation des Lutidins mittelst Kaliumpermanganat. Sie bildet kleine, seidenglänzende, spiessige Krystalle, die unter Zersetzung bei 241 bis 245° C. schmelzen.

Pyridintricarbonsäure: $C^5H^2N(CO.OH)^3$, wird gebildet bei der Oxydation von Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin mittelst Kaliumpermanganat. Sie bildet durchsichtige, im auffallenden Lichte schwach grünlich gefärbte, tafelförmige Krystalle, welche 1½ Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen schwärzt sie sich gegen 200° C. und schmilzt ungefähr bei 244° C. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem, weniger leicht in kaltem Wasser. In Aether und Benzol ist sie kaum löslich. Mit Eisenoxydulsalzen liefert sie eine schwach rothe Färbung. Vorstehender Pyridintricarbonsäure sehr ähnlich, wenn nicht damit identisch, ist die bei der Oxydation des Berberins mittelst Salpetersäure entstehende Berberonsäure: $C^8H^5NO^6$.

α-Picolin: C^6H^7N (Methylpyridin). Diese mit dem Anilin isomere Base wird künstlich dargestellt durch trockne Destillation von Acroleïn-Ammoniak: C^6H^9NO (durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Acroleïn (siehe S. 515) entstehend), sowie durch Erhitzen von Tribromallyl: $C^3H^5Br^3$, mit alkoholischem Ammoniak auf 250° C. Es ist eine farblose, optisch inactive, stark alkalisch reagirende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, welche bei 134° C. siedet und bei 0° ein specif. Gewicht von 0,956 besitzt.

β-Picolin, welches sich neben α-Picolin im animalischen Theer findet, ist schwach linksdrehend. Es siedet bei 140° C.

Lutidin: C^7H^9N (Dimethylpyridin), siedet bei 156,5° C. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 0° 0,9377. Das mit dem Lutidin isomere Aethylpyridin: $C^5H^4N.C^2H^5$, welches bei der Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat gebildet wird, siedet bei 166° C.

Collidin: $C^8H^{11}N$ (Trimethylpyridin, Aldehydin), entsteht bei der trocknen Destillation von Aldehydammoniak: $C^2H^4O.NH^3$, oder beim Erhitzen von dessen alkoholischer Lösung auf 120 bis 130° C. Auch durch Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Ammoniaklösung auf 160° C. wird es gebildet. Es ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die bei 179 bis 180° C. siedet. Eine damit isomere, bei 195° C. siedende Base entsteht bei der Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat.

Ausser obigen Basen sind noch bekannt: Parvolin: $C^9H^{13}N$, Siedepunkt 188° C.; Corindin: $C^{10}H^{15}N$, Siedep. 211° C.; Rubidin: $C^{11}H^{17}N$, Siedep. 230° C., und Viridin: $C^{12}H^{19}N$, Siedep. 251° C.

Thieröl.

Oleum animale, Animalischer Theer.

Bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper, wie Leder, Haare, Wolle, Knorpel, Leim etc., wird neben Ammoniak und Ammoniumcarbonat eine braunschwarze, dickflüssige, theerartige Masse von unangenehmem Geruche erhalten, welche gegenwärtig als *Oleum animale foetidum* nur noch eine beschränkte Anwendung in der Veterinärpraxis findet. In dem Thieröle, welches durch trockne Destillation des in den Knochen enthaltenen Knorpels, Leims und Fetts erhalten wird, sind ausser Ammoniumsalzen, Aminbasen (Methylamin, Aethylamin, Propylamin, Butylamin, Amylamin etc.), Harzen etc. enthalten die Nitrile (siehe S. 547) der Propionsäure, der Buttersäure, der Valeriansäure, der Caprinsäure, der Capronsäure, der Isocapronsäure, der Palmitinsäure und der Stearinsäure, ferner Pyrrol: $C^4H^4.NH$, Methylpyrrol: $C^4H^3(CH^3).NH$, Dimethylpyrrol: $C^4H^2(CH^3)^2.NH$; Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung: C^9H^{14}, $C^{10}H^{16}$, $C^{11}H^{18}$; Pyridin: C^5H^5N, Picolin: C^6H^7N, Lutidin: C^7H^9N, und andere Pyridinbasen; Chinolin: C^9H^7N, und andere Chinolinbasen; Phenol: $C^6H^5.OH$, Toluol: $C^6H^5.CH^3$, Aethylbenzol: $C^6H^5.C^2H^5$, Naphtalin: $C^{10}H^8$, und andere Kohlenwasserstoffe.

Das Pyrrol: $C^4H^4.NH$, findet sich ausser in dem Thieröle auch im Steinkohlentheer. Künstlich wird es erhalten durch trockne Destillation der Ammoniumsalze der Brenzschleimsäure, der Schleimsäure und der Zuckersäure, sowie durch Erhitzen der Carbopyrrolsäure: $C^4H^3(NH).CO.OH$. Das Pyrrol bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 133° C. siedende, neutral reagirende Flüssigkeit, welche sich an der Luft bräunt. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Aether. Sein Dampf färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan schön roth. Beim Kochen mit Säuren verwandelt es sich in orangefarbene oder rothe Flocken von Pyrrolroth. Das Pyrrol ist eine schwache Basis von dem Charakter eines secundären Monamins (s. S. 525).

Das Methylpyrrol: $C^4H^3(CH^3).NH$, siedet bei 145,5° C., das Dimethylpyrrol: $C^4H^2(CH^3)^2.NH$, bei 165° C.

Aetherisches Thieröl, *Oleum animale aethereum*, *Oleum animale Dippelii*. Unterwirft man den rohen animalischen Theer in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte bei gelinder Wärme im Sandbade der Destillation, so gehen etwa 30 bis 40 Proc. davon in Gestalt eines dünnflüssigen, nahezu farblosen Oeles von unangenehmem Geruche und von brennendem Geschmacke über, während sich in dem Retortenhalse Ammoniumcarbonat abscheidet. Ein derartiges Liquidum, welches die im Vorstehenden namhaft gemachten Verbindungen im Wesentlichen enthält, wurde früher als *Oleum animale Dippelii* arzneilich angewendet. Die *Pharmac. germ.* lässt jedoch jenes Oel noch mit der vierfachen Menge Wasser mischen und es alsdann von Neuem so lange der Destillation

unterwerfen, als es noch farblos oder doch nur wenig gelblich gefärbt übergeht. Nach der Klärung des Destillats soll hierauf das auf dem Wasser schwimmende Liquidum von letzterem getrennt und alsdann in kleinen, ganz gefüllten, gut verschlossenen Flaschen unter Wasser, geschützt vor Licht, zum arzneilichen Gebrauche aufbewahrt werden. Das auf diese Weise gereinigte Thieröl ist ein dünnflüssiges, farbloses oder schwach gelbliches, brennbares Liquidum von eigenthümlichem, durchdringendem, nicht stinkendem Geruche und brennendem, etwas gewürzhaftem Geschmacke. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,750 bis 0,850. Es reagirt schwach alkalisch, ist mit Wasser nicht mischbar, löst sich jedoch in jedem Mengenverhältnisse in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Es besteht aus einem Gemische der Nitrile obiger Fettsäuren mit Pyrrol, Methylpyrrol, Dimethylpyrrol und den in dem Rohöle enthaltenen Kohlenwasserstoffen. Die in Wasser löslichen Pyridinbasen, wie Pyridin, Picolin und Lutidin, ebenso die Aminbasen sind in demselben gar nicht oder doch nur in sehr geringer Menge enthalten. Durch den Einfluss von Luft und Licht färbt es sich allmälig braun und verliert seine Dünnflüssigkeit. Derartiges Oel ist zum arzneilichen Gebrauche zu verwerfen.

M. Chinolinbasen.

Bei der Destillation von Cinchonin, Chinin, Strychnin und vermuthlich noch von mehreren anderen Alkaloiden mit Kalihydrat entstehen eine Anzahl flüssiger, unzersetzt flüchtiger, einander sehr ähnlicher Basen, welche in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-11}N$ entsprechen. Diese als **Chinolinbasen** bezeichneten Verbindungen sind in geringer Menge im animalischen Theer und wie es scheint auch im Steinkohlentheer, sowie in anderen Producten der trocknen Destillation enthalten. Die besser bekannten Glieder dieser Basenreihe sind:

Chinolin C^9H^7N,
Lepidin $C^{10}H^9N$,
Cryptidin $C^{11}H^{11}N$.

Die Chinolinbasen bilden dünnflüssige, in Wasser unlösliche, ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeiten, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen. Mit Säuren vereinigen sie sich ohne Abspaltung von Wasser direct zu Salzen. Letztere sind in Wasser leicht löslich und meist krystallisirbar. Mit Alkyljodiden vereinigen sie sich, entsprechend den tertiären Aminbasen (s. S. 525), direct zu gut krystallisirenden Alkylammoniumjodüren, aus denen durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd leicht lösliche, den Tetraalkylammoniumhydroxyden (s. S. 525) ent-

sprechende Basen gebildet werden. Von Salpetersäure und von Chromsäure werden die Chinolinbasen, ebenso wie die Pyridinbasen, nur schwierig angegriffen.

Chinolin: C^9H^7N (Chinoïlin, Chinoleïn, Leucolin), wird gebildet bei der Destillation von Cinchonin und Chinin mit Kalihydrat; beim Leiten der Dämpfe von Allylanilin: $C^6H^5.NH.C^3H^5$, über erhitztes Bleioxyd; bei der trocknen Destillation von Acroleïnanilin: $C^{18}H^{18}N^2$; beim Erhitzen von Nitrobenzol oder von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure, sowie durch Einwirkung von PCl^5 auf Hydrocarbostyrol: $C^6H^4\langle{}^{CH^2.CH^2.CO}_{NH}$ (durch Reduction von Orthonitrozimmtsäure, s. S. 767, mittelst Zinn und Salzsäure gebildet), und Reduction des hierbei zunächst entstehenden Dichlorchinolins mittelst Jodwasserstoff.

Darstellung. Zur Darstellung von Chinolin wird 1 Thl. Cinchonin mit 3 bis 4 Thln. Kalihydrat und 0,25 bis 1 Thl. Wasser zusammengeschmolzen und das innige Gemisch alsdann bei mässiger Hitze der Destillation unterworfen. Das Destillat wird hierauf mit Salzsäure neutralisirt, die filtrirte Flüssigkeit zur Entfernung anderer flüchtiger Producte zur Trockne verdampft, aus dem Verdampfungsrückstande durch Kalilauge das Chinolin wieder abgeschieden und nach dem Trocknen durch Chlorcalcium, durch oft wiederholte fractionirte Destillation gereinigt.

In reichlicherer Menge und in grösserer Reinheit als aus Cinchonin wird das Chinolin aus Anilin und Nitrobenzol gewonnen. Zu diesem Zwecke werden 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g Glycerin in einem gegen 2 l fassenden Kolben mit 100 g englischer Schwefelsäure gemischt, die warm gewordene Masse geschüttelt, bis das Anilinsulfat vollständig gelöst ist und alsdann das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Sandbade vorsichtig erhitzt. Anfangs muss die Operation überwacht werden, um die erste stürmische Reaction, welche nach 5 bis 10 Minuten eintritt, zu regeln. Zu diesem Zwecke nimmt man den Kolben dann vom Feuer ab, sobald sich die ersten Anfänge einer Dampfentwickelung zeigen. Ist die erste heftige Einwirkung vorüber und hat das intermittirend auftretende Sieden aufgehört, so wird die Mischung von Neuem erwärmt und damit so lange fortgefahren, bis nach 2- bis 3 stündigem Erhitzen nur noch wenig unverändertes Nitrobenzol im Kühlrohre bemerkbar ist. Hierauf wird die braune Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volum Wasser versetzt und ein Dampfstrom so lange hindurchgeleitet, bis der Geruch nach Nitrobenzol vollständig verschwunden ist. Zur Abscheidung des Chinolins macht man alsdann den Destillationsrückstand mit Aetznatron stark alkalisch und destillirt die freigemachte Base mittelst eines Dampfstromes, den man durch die Mischung hindurchleitet, über. Das von dem wässerigen Destillate getrennte Rohchinolin (Ausbeute 70 bis 75 Proc. vom angewendeten Nitrobenzol-Anilingemische) ist durch geschmolzenes Aetzkali sorgfältig zu entwässern und schliesslich durch wiederholte fractionirte Destillation, wobei die bei 227 bis 228° C. übergehenden Antheile zu sammeln sind, zu reinigen. Die Reinigung des Rohchinolins kann auch in der Weise bewirkt werden, dass man es in der 6 fachen Menge Alkohol löst, es durch Zufügen einer berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure in das saure schwefelsaure Salz: C^9H^7N, H^2SO^4, überführt, letzteres nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Alkohol auswäscht und es schliesslich nach dem Trocknen durch Aetzkali zerlegt (Skraup).

Die Bildung des Chinolins aus Nitrobenzol und Anilin findet in folgenden Gleichungen einen Ausdruck:

$$C^6H^5.NO^2 + C^3H^8O^3 = C^9H^7N + 3\,H^2O + 2\,O,$$
$$C^6H^5.NH^2 + C^3H^8O^3 = C^9H^7N + 3\,H^2O + 2\,H.$$

Das Chinolin ist ein farbloses, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes, brennbares Liquidum von eigenartigem Geruche und brennend-bitterem Geschmacke. Es siedet bei 227 bis 228° C. (uncorrig.) oder bei 237° C. (corrig.); sein specif. Gewicht beträgt bei 20° C. 1,0947. Das Chinolin reagirt alkalisch. Es verbindet sich leicht mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen, aus denen es durch Aetzalkalien wieder abgeschieden wird. In Wasser löst es sich nur wenig, dagegen mischt es sich in allen Mengenverhältnissen mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Rauchende Schwefelsäure führt es in Chinolinsulfosäure: $C^9H^6N.SO^3H$, welche farblose, glänzende Krystalle bildet, über; ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure verwandelt es in krystallisirbares Nitrochinolin: $C^9H^6N.NO^2$; Bromdampf erzeugt seidenglänzende, bei 175° C. schmelzende Nadeln von Tribromchinolin: $C^9H^4Br^3N$. Durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat geht das Chinolin in Chinolinsäure (s. S. 910) über. Unter dem Einflusse von Luft und Licht nimmt es allmälig eine braune Färbung an. Beim Erwärmen mit Jodamyl: $C^5H^{11}J$, liefert das Chinolin schöne Krystalle von Amylchinolinjodür: $C^9H^7.C^5H^{11}NJ$. Letztere Verbindung giebt beim Erhitzen mit Kalihydrat einen schönen, aber nicht sehr beständigen, blauen Farbstoff: $C^{28}H^{35}N^2J$, das Cyaninblau oder Cyanin oder Jodcyanin des Handels. Dasselbe krystallisirt in schön grünen, metallisch glänzenden Tafeln, welche sich in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe lösen. Einen ganz ähnlichen Farbstoff: $C^{30}H^{39}N^2J$, liefert auch das Lepidin. Ein Gemenge beider diente früher zum Blaufärben von Seide.

Aus der Synthese des Chinolins aus Allylanilin und besonders aus Hydrocarbostyril geht hervor, dass das Chinolin einen Benzolkern enthält, in welchem 2 Atome Wasserstoff unter Bildung eines zweiten Kohlenstoffringes durch den Rest C^3H^3N ersetzt sind. Es kann das Chinolin mit grosser Wahrscheinlichkeit als Naphtalin aufgefasst werden, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist:

```
      CH    CH                    CH    CH
   HC/  \\C/  \\CH             HC/  \\C/  \\CH
    |     ||     |               |     ||     |
    |     C      |               |     C      |
   HC\\  /  \\ //CH             HC\\  /  \\ //CH
      CH    CH                    CH    N
     Naphtalin                    Chinolin
```

Die Salze des Chinolins, welche in der jüngsten Zeit wegen ihrer antipyretischen und antiseptischen Eigenschaften als Ersatz des Chinins eine arzneiliche Anwendung gefunden haben, werden durch Neutralisation der freien Base mit den betreffenden Säuren dargestellt.

Das salzsaure Chinolin: C^9H^7N, HCl, ist nur schwierig krystallisirbar. Es bildet mit vielen Metallchloriden, wie z. B. den Chloriden des Antimons, Cadmiums, Golds, Platins, schwer lösliche, krystallisirbare Doppelsalze. Das schwefelsaure Chinolin ist krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich. Das salpetersaure Chinolin: C^9H^7N, HNO^3, krystallisirt aus Alkohol in weissen, luftbeständigen Nadeln.

Das weinsaure Chinolin: $[3\,C^9H^7N + 4\,C^4H^6O^6]$, bildet farblose luftbeständige, glänzende, nadelförmige Krystalle, welche leicht in Wasser und in heissem Alkohol löslich sind.

Das salicylsaure Chinolin: $C^9H^7N, C^7H^6O^3$, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches (es erfordert mehr als 100 Thle. Wasser zur Lösung) Pulver. Das dem salicylsauren Salze isomere paraoxybenzoësaure Chinolin lässt sich in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen erhalten, die in Wasser schwer löslich sind.

Von Chinolincarbonsäuren, welche sich durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Chinolins durch die Gruppe CO.OH ableiten, sind bis jetzt bekannt:

Die Cinchoninsäure: $C^9H^6N—CO.OH$ (α-Chinolinmonocarbonsäure), welche neben anderen Säuren bei der Oxydation des Cinchonins mittelst Salpetersäure gebildet wird, krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in diamantglänzenden, an der Luft verwitternden Prismen, welche schwer in Wasser und in Alkohol, gar nicht in Aether löslich sind. Bei 120° giebt sie ihr Krystallwasser ab, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden.

Die β-Chinolinmonocarbonsäure: $C^9H^6N—CO.OH$, durch Erhitzen von Acridinsäure auf 120 bis 130° C. entstehend, bildet kleine tafelförmige, bei 275° C. schmelzende Krystalle, welche wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind.

Acridinsäure: $C^9H^5N(CO.OH)^2$ (Chinolindicarbonsäure), entsteht durch Oxydation von Acridin (s. S. 780) mittelst Kaliumpermanganat. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in farblosen Nadeln, die bei 120 bis 130° Wasser und Kohlensäureanhydrid verlieren und in β-Chinolinmonocarbonsäure übergehen.

Bei der Destillation mit Aetzkalk liefern die Chinolincarbonsäuren Chinolin.

Lepidine: $C^{10}H^9N$, sind bis jetzt in drei Isomeren bekannt: Lepidin vom Siedepunkt 256 bis 258° C., bei der Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat entstehend, bei der Oxydation Tricarbopyridinsäure liefernd; Lepidin vom Siedepunkt 247,3 bis 248,3°, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Glycerin, Orthonitrotoluol und Orthotoluidin entstehend, bei der Oxydation Chinolinsäure liefernd; und Lepidin vom Siedepunkt 257,4 bis 258,4° C., durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Glycerin, Paranitrotoluol und Paratoluidin entstehend, bei der Oxydation ebenfalls Chinolinsäure liefernd.

Kryptidin: $C^{11}H^{11}N$, bei der Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat entstehend, siedet gegen 274° C.

N. Pflanzenbasen oder Alkaloide.

Als Pflanzenbasen oder Alkaloide bezeichnet man eine Anzahl stickstoffhaltiger, meist durch starke physiologische Wirkungen ausgezeichneter, im Pflanzenreiche fertig gebildet vorkommender, basischer Verbindungen. Die Mehrzahl der Alkaloide enthält als Elementarbestandtheile ausser Stickstoff noch Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; nur sehr wenige sind sauerstofffrei.

Vorkommen. Die Pflanzenfamilien, in denen bis jetzt Alkaloide aufgefunden worden sind, gehören mit wenigen Ausnahmen zu den dicotyledonischen Gewächsen. Von den Monocotyledonen hat fast nur die Familie der Colchicaceen, von den Cryptogamen nur einige Pilz- und Lycopodiumarten einen Gehalt an Alkaloiden aufzuweisen. Die Mehrzahl der Pflanzenfamilien scheint frei von Alkaloiden zu sein; besonders reich daran sind z. B.: die Familien der Papaveraceen, der Cinchonaceen, der Strychnaceen, der Apocyneen, der Solaneen, der Berberideen etc. Das Vorkommen der Pflanzenbasen scheint in engem Zusammenhange zu stehen mit dem Charakter und der Organisation der betreffenden Pflanzenfamilien. In den meisten Fällen sind in den verschiedenen Pflanzenfamilien, soweit sie überhaupt Alkaloide enthalten, verschiedene Pflanzenbasen enthalten; nur selten kommt eine Base in mehreren Pflanzenfamilien gleichzeitig vor. Am reichlichsten finden sie sich in den Früchten und Samen der betreffenden Pflanzen, bei baumartigen Gewächsen jedoch auch häufig in der Rinde derselben vor. In den einzelnen Pflanzentheilen sind sie nie frei vorhanden, sondern stets gebunden an Säuren, in Form von Salzen. Ob die Alkaloide bei dem Stoffwechsel des pflanzlichen Organismus eine bestimmte Rolle spielen, oder ob sie nur als Ausscheidungsproducte aufzufassen sind, ist bis jetzt unentschieden.

Darstellung. Die Gewinnungsweise der Alkaloide ist je nach der chemischen und physikalischen Natur derselben eine verschiedene. Die flüchtigen Pflanzenbasen werden gewöhnlich in der Weise dargestellt, dass man die genügend zerkleinerten Vegetabilien nach Zusatz von Aetznatronlösung oder von Kalkmilch mit Wasserdämpfen der Destillation unterwirft und alsdann aus dem wässerigen Destillate die im freien Zustande befindlichen Basen in geeigneter Weise (s. Coniin) zur Abscheidung bringt. Die nicht flüchtigen oder doch nur sehr schwer flüchtigen Pflanzenbasen werden im Allgemeinen den betreffenden Pflanzentheilen durch Extraction mit angesäuertem Wasser oder Alkohol entzogen. Aus den auf diese Weise gewonnenen Auszügen scheidet man nach vorhergegangener Concentration die Basen durch Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien, oder durch Aetzkalk oder gebrannte Magnesia ab und reinigt die hierdurch entstehenden Niederschläge, welche die freien Basen in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser enthalten, durch Umkrystallisation aus Alkohol, Aether, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln. Für die wenigen in Wasser leicht löslichen, nicht flüchtigen Alkaloide kann die Schwerlöslichkeit gewisser Salze oder Doppelsalze derselben — Fällung der Lösungen durch Gerbsäure, Phosphomolybdänsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium etc. — mit Erfolg zur Abscheidung benutzt werden. Die Details der einzelnen Darstellungsmethoden werden später erörtert werden.

Eigenschaften. Die sauerstofffreien, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Alkaloide bilden bei gewöhnlicher Temperatur wasserhelle, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, welche meist einen intensiven, charakteristischen Geruch besitzen. Bei der Berührung mit Luft nehmen sie in Folge einer theilweisen Oxydation allmälig eine gelbe bis braunschwarze Färbung an. Die sauerstoffhaltigen Pflanzenbasen sind bei gewöhnlicher Temperatur feste, meist

gut krystallisirbare, geruchlose Körper. Beim Erhitzen erleiden sie grösstentheils eine Zersetzung; nur wenige davon (z. B. Coffeïn und Theobromin) lassen sich in etwas beträchtlicher Menge unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind die Alkaloide mit wenigen Ausnahmen (z. B. Colchicin, Physostigmin, Curarin) schwer löslich. Alkohol löst sie ohne Ausnahme, wogegen Aether manche Alkaloide (z. B. Morphin) gar nicht oder doch nur in sehr geringer Menge zu lösen vermag. Chloroform, Amylalkohol und Benzol, weniger Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff, lösen sie in reichlicher Menge auf. Die Lösungen der Pflanzenbasen reagiren stärker oder schwächer alkalisch und besitzen meist einen intensiv bitteren Geschmack. Mit wenigen Ausnahmen (z. B. Berberin, Harmalin, Piperin) sind sie ungefärbt. Die Lösung der grossen Mehrzahl der Pflanzenbasen lenkt zum Unterschiede von den künstlich dargestellten Basen (Amin-, Pyridin- und Chinolinbasen), welche sämmtlich optisch inactiv sind, die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes stärker oder schwächer, bald nach rechts, bald nach links ab.

Mit Säuren verbinden sich die Alkaloide, ähnlich wie das Ammoniak und die Aminbasen, ohne Abspaltung von Wasser, direct zu Salzen, z. B.:

$$\underset{\text{Strychnin}}{C^{20}H^{22}N^2O^2} + HCl = \underset{\text{Salzsaures Strychnin}}{C^{20}H^{22}N^2O^2, HCl}$$

Ihre basischen Eigenschaften sind schwächer als die der ätzenden und kohlensauren Alkalien, des Ammoniaks, der ätzenden alkalischen Erden und des Magnesiumhydroxyds, dagegen stärker als die der Hydroxyde der Schwermetalle. Erstere Verbindungen vermögen daher die Alkaloidsalze unter Abscheidung der freien Basen zu zerlegen, während letztere in ihren Salzlösungen durch Alkaloidlösung meist als Hydroxyde abgeschieden werden, z. B.:

$$\underset{\text{Salzsaures Coniin}}{C^8H^{17}N, HCl} + KOH = KCl + H^2O + \underset{\text{Coniin}}{C^8H^{17}N}$$

$$\underset{\text{Coniin}}{6\,C^8H^{17}N} + Fe^2Cl^6 + 6\,H^2O = Fe^2(OH)^6 + \underset{\text{Salzsaures Coniin}}{6\,C^8H^{17}N, HCl}$$

Die Salze der Alkaloide sind zum Unterschiede von den freien Basen meist in Wasser leicht löslich, in Benzol, Aether, Chloroform und Amylalkohol dagegen unlöslich. Alkohol vermag die Mehrzahl der Alkaloidsalze zu lösen. Mit Platin- und Goldchlorid vereinigen sich die salzsauren Salze der Alkaloide zu schwer löslichen, meist gut krystallisirenden Doppelverbindungen, welche in ihrer Zusammensetzung den entsprechenden Verbindungen des Ammoniaks und der Aminbasen gleichen, z. B.:

$$\underset{\text{Ammoniumplatinchlorid}}{(NH^4Cl)^2 + PtCl^4} \qquad \underset{\text{Methylaminplatinchlorid}}{[NH^2(CH^3), HCl]^2PtCl^4} \qquad \underset{\text{Coniinplatinchlorid}}{[C^8H^{17}N, HCl]^2 + PtCl^4}$$

Auch mit den Chloriden und Jodiden des Quecksilbers, Wismuths, Zinks und Cadmiums vereinigen sich die Alkaloide zu schwerlöslichen,

mehr oder minder charakteristischen Doppelsalzen. Aehnliches gilt von der Gerbsäure, der Phosphomolybdänsäure, der Phosphowolframsäure und der Pikrinsäure, welche beinahe alle Alkaloide, und zwar noch in den verdünntesten Lösungen, in Gestalt von Salzen, die in Wasser und verdünnten Säuren nahezu unlöslich sind, abscheiden. Die Lösungen obiger Agentien werden daher mit Vortheil zur Erkennung und zum qualitativen Nachweis der Pflanzenbasen überhaupt verwendet — allgemeine Alkaloidreagentien —.

Concentrirte Schwefelsäure färbt verschiedene Alkaloide in intensiver und charakteristischer Weise. Aehnliche Farbenerscheinungen werden auch durch Schwefelsäure hervorgerufen, welche zuvor mit einer geringen Menge Salpetersäure oder molybdänsauren Ammoniums versetzt war. Ueber die chemische Ursache dieser oft sehr schönen und für die einzelnen Pflanzenbasen charakteristischen Färbungen ist bis jetzt nur sehr wenig bekannt. Das Gleiche gilt von den Farbenerscheinungen, welche kalte concentrirte Salpetersäure bei einigen Alkaloiden hervorruft. Nur in verhältnissmässig seltenen Fällen ist es bisher gelungen, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkaloide Nitroproducte (z. B. vom Strychnin, Codeïn, Harmalin) oder gut charakterisirte Oxydationsproducte (z. B. vom Chinin, Cinchonin, Berberin) zu erhalten. Meist entstehen nur dunkel gefärbte, harzartige, schwer zu trennende Producte. Concentrirte Salzsäure bewirkt in der Wärme bisweilen eine Abspaltung von Wasser (z. B. bei Morphin und Codeïn), bisweilen zerlegt sie auch die Pflanzenbasen in einfachere, kohlenstoffärmere Basen und in stickstofffreie Verbindungen (z. B. Atropin, Hyoscyamin). Aehnliche Spaltungen werden bei einigen Alkaloiden durch Kochen derselben mit verdünnter Aetzkalilösung oder mit ätzenden alkalischen Erden herbeigeführt (z. B. Veratrin, Piperin, Cocaïn, Atropin). Bei der trocknen Destillation mit Kalihydrat werden die Alkaloide in tief greifender Weise zersetzt. Der in denselben enthaltene Stickstoff entweicht hierbei in Gestalt von Ammoniak, Methylamin und bisweilen auch von Trimethylamin; gleichzeitig treten auch Pyridin- und Chinolinbasen unter den Zersetzungsproducten auf. Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat und mittelst Chromsäure werden aus mehreren Alkaloiden Pyridincarbonsäuren (s. dort) erhalten. Chlor erzeugt neben harzartigen Zersetzungsproducten bisweilen auch gut charakterisirte Substitutionsproducte. Glatter verläuft die Bildung von Substitutionsproducten bei der Einwirkung von Brom. Jod vereinigt sich mit der Mehrzahl der Alkaloide oder deren Jodiden zu schwer löslichen, braunschwarz gefärbten, meist gut krystallisirenden Additionsproducten, den sogenannten Perjodiden. Gegen Alkyljodide verhalten sich die Alkaloide ebenso wie die Aminbasen (vergl. S. 525 und 526). Schwefelwasserstoff führt einige Alkaloide in leicht zersetzbare Polysulfhydrate über.

Constitution. Unsere Kenntnisse von der Constitution der Alkaloide sind bis jetzt nur sehr lückenhafter Natur, da von der Mehrzahl

der Pflanzenbasen nur wenig mehr als die Elementarzusammensetzung, und auch diese keineswegs immer mit Sicherheit bekannt ist. Aus ihrem gesammten chemischen Verhalten geht jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit hervor, dass ein Theil derselben den Aminbasen zur Seite zu stellen ist, ein anderer Theil davon zu den Pyridin- und Chinolinbasen in naher Beziehung steht. Aus dem Verhalten gegen Alkyljodide geht hervor, dass fast sämmtliche wichtigere Pflanzenbasen den Charakter tertiärer Basen (vergl. S. 525) tragen. Nur das Coniin und das Conhydrin sind bis jetzt als secundäre Monamine erkannt worden. Die Synthese eines Alkaloids ist trotz zahlreicher in dieser Richtung angestellter Versuche bisher nicht gelungen.

Anwendung. Die Alkaloide finden theilweise wegen ihrer starken physiologischen Wirkung, besonders in Gestalt ihrer Salze, ausgedehnte arzneiliche Anwendung. Auch die Wirksamkeit zahlreicher, als Arzneimittel angewendeter Pflanzentheile ist auf einen Alkaloidgehalt derselben zurückzuführen.

Nachweis der Alkaloide in toxicologischen Fällen.

Die Auffindung und Charakterisirung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen gehört zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Obschon die Mehrzahl der Alkaloide sich im reinen Zustande durch höchst empfindliche und charakteristische Reactionen auszeichnet, so ist ihr Nachweis und ihre Erkennung im nicht ganz reinen Zustande doch häufig sehr schwierig, da oft sehr geringe Beimengungen fremder Stoffe die Einzelreactionen verwischen und in Folge dessen dieselben leicht trügerisch machen. Bei dem Nachweise der Alkaloide in toxicologischen Fällen ist daher die Isolirung des fraglichen Giftes in Substanz, und zwar in möglichster Reinheit, für den Gerichtschemiker ein unerlässliches Erforderniss. Eine derartige Abscheidung der Alkaloide aus Speisen und Contentis oder anderen vegetabilischen und animalischen Untersuchungsobjecten ist eine überaus schwierige Aufgabe, da es sich hierbei nur um Isolirung höchst geringer Mengen von Giften handelt. Dieselbe wird noch erschwert durch den häufigen Mangel scharfer und leicht ausführbarer Trennungsmethoden, sowie durch die verhältnissmässig geringe Beständigkeit, welche die Pflanzenbasen bei der Behandlung mit chemischen Agentien zeigen. Die bei der Auffindung der Alkaloide zu überwindenden Schwierigkeiten werden noch bedenklich durch den Umstand erhöht, dass bei der Fäulniss der Leichentheile, vermuthlich durch Zersetzung der Eiweisskörper, Stoffe gebildet werden — die Ptomaïne oder Leichenalkaloide —, welche in ihrem chemischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit einigen Alkaloiden zeigen und so leicht zu Täuschungen nicht nur Veranlassung geben können, sondern bereits mehrfach Veranlassung gegeben haben. In Berücksichtigung der zahlreichen Schwierigkeiten, mit denen die Ausmittelung der Alkaloide verknüpft ist, sollte dieselbe in toxicologischen Fällen nur von solchen Apothekern oder Chemikern übernommen werden, welche durch reichliche Uebung sich in den Besitz der nöthigen Erfahrungen auf diesem schwierigen Gebiete der analytischen Chemie gesetzt haben. Die Lösung dieser schwierigen Aufgabe wird allerdings bisweilen durch den Umstand erleichtert,

dass bei Alkaloidvergiftungen durch die Art des Todes oder durch Reste des betreffenden Giftes Anhaltspunkte oder wenigstens Fingerzeige für die Natur der giftigen Substanz geliefert werden. In den meisten Fällen wird es sich daher nur um die Auffindung eines bestimmten Alkaloids und nicht um eine Prüfung auf alle wichtigeren Pflanzenbasen handeln.

Ist zwischen der Vergiftung und dem eingetretenen Tode nicht allzuviel Zeit verstrichen, so sind in erster Linie der Magen und sein Inhalt als Untersuchungsobjecte ins Auge zu fassen. Liegt ein etwas längerer Zwischenraum zwischen Intoxication und Tod, so ist bei vielen Alkaloiden auch der Darm, das Blut, bisweilen auch die Leber, die Niere, die Milz und der Harn zur Untersuchung mit zu verwenden. Ist das Untersuchungsobject bereits in starke Fäulniss übergegangen, so kann die Mehrzahl der Alkaloide, ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen, kaum noch nachgewiesen werden. Einige Pflanzenbasen, wie z. B. das Strychnin, zeichnen sich allerdings durch grosse Beständigkeit aus.

Das gewöhnlich zur Ausmittelung von Alkaloiden zur Anwendung kommende Verfahren beruht darauf, dass die Salze der Pflanzenbasen namentlich bei Gegenwart von freier Säure in Wasser leicht löslich sind und diesen Lösungen, mit sehr wenigen Ausnahmen, durch Schütteln mit Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzol etc. nicht entzogen werden, während durch letztere Lösungsmittel Fette, Farbstoffe und andere die Alkaloidsalzlösungen verunreinigende Körper aufgenommen werden. Setzt man aber die Alkaloide durch Zusatz von Natronhydrat oder Natriumcarbonat aus ihren Salzen in Freiheit und schüttelt die betreffenden Flüssigkeiten alsdann von Neuem mit jenen Lösungsmitteln, so werden sie von letzteren aufgenommen und bleiben beim Verdunsten dieser Auszüge in grösserer oder geringerer Reinheit zurück. Sollte die aufzusuchende Pflanzenbase hierbei noch nicht in genügender Reinheit zurückbleiben, so lässt sich dieselbe dadurch reinigen, dass man den Verdunstungsrückstand in säurehaltigem Wasser löst, dieser Lösung nach der Filtration durch Ausschütteln mit Aether etc. die Verunreinigungen entzieht, und alsdann aus derselben, nachdem sie alkalisch gemacht ist, durch erneutes Ausschütteln mit Aether etc. das Alkaloid extrahirt. Auf den angegebenen Principien basiren die Ausmittlungsverfahren von Stas, von Erdmann und v. Uslar, von Dragendorff, von Otto etc.

Das von J. und R. Otto modificirte und verbesserte Verfahren von Stas, welches bei sorgfältiger Handhabung stets befriedigende Resultate liefert, wird in folgender Weise angewendet: Das sorgfältig zerkleinerte Untersuchungsobject wird mit der doppelten Menge starken Alkohols übergossen und nach dem Zusatz von Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaction einige Zeit bei mässiger Wärme digerirt; bei Gegenwart von Physostigmin ist die Digestion bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abschluss von Licht vorzunehmen. Nach dem Erkalten wird der Auszug filtrirt, der Rückstand mit Alkohol nachgewaschen und von Neuem in gleicher Weise mit weinsäurehaltigem Alkohol extrahirt. Die vereinigten, filtrirten Auszüge werden hierauf bei mässiger Wärme auf ein kleines Volum verdunstet, der Rückstand durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter filtrirt und alsdann zur Extractconsistenz (anfänglich im Wasserbade, schliesslich über Schwefelsäure) eingedampft. Den hierbei verbleibenden Rückstand vermischt man allmälig mit so viel absolutem Alkohol, dass durch weiteren Zusatz keine neue Abscheidung mehr erfolgt, filtrirt hierauf von Neuem, verdunstet das Filtrat und nimmt den Verdunstungsrückstand mit wenig Wasser auf. Die eventuell abermals filtrirte Lösung wird hierauf mit dem gleichen Volum alkoholfreien Aethers einige Zeit tüchtig geschüttelt,

der Aether nach vollzogener Klärung von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und letztere sodann von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Letztere Operation ist so oft zu wiederholen, als der Aether noch gefärbt erscheint, bezüglich von demselben noch etwas gelöst wird. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wird hierauf zur Entfernung der mitgelösten Weinsäure mit verdünnter Natronlauge annähernd neutralisirt (er reagire noch sauer), von Neuem mit Aether ausgeschüttelt und die Auszüge auf Uhrgläsern oder in Glasschalen verdunstet. Die ersten, meist stärker gefärbten Auszüge, welche ein unreineres Product liefern als die letzten, weniger gefärbten, lässt man zweckmässig für sich verdunsten.

I. Von den Alkaloiden wird aus saurer Lösung von Aether nur Colchicin und etwas Coffeïn aufgenommen; von giftigen Bitterstoffen werden gelöst Digitalin und Pikrotoxin.

Die durch Ausschütteln mit Aether von Colchicin etc. befreite saure Alkaloidsalzlösung wird zur weiteren Untersuchung zunächst durch Erwärmen vollständig von Aether befreit, alsdann mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, um die Basen frei zu machen und eventuell vorhandenes Morphin durch den Ueberschuss der Lauge zu lösen, und hierauf von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Bleibt beim Verdunsten einer Probe des wieder abgeschiedenen Aethers auf einem Uhrglase ein Alkaloid als Rückstand (über dessen Erkennung s. unten), so ist das Ausschütteln mit Aether so oft zu wiederholen, als davon noch etwas aufgenommen wird. Die grosse Mehrzahl der wichtigeren Alkaloide werden mit Ausnahme von Morphin, Narceïn und Curarin unter obigen Bedingungen von dem Aether aufgenommen und bleiben beim Verdunsten desselben in grösserer oder geringerer Reinheit zurück. Zur eventuellen Reinigung behandle man den Rückstand wie S. 921 erörtert.

II. Aus alkalischer Flüssigkeit werden von dem Aether aufgenommen z. B. Coniin, Nicotin, Veratrin, Narcotin, Brucin, Strychnin, Solanidin, Chinin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin, Codeïn, Thebain, Papaverin, Emetin, Delphinin, sowie auch Colchicin, Coffeïn und von den Bitterstoffen Digitalin.

Zur Abscheidung von Morphin und Narceïn wird die alkalische Alkaloidlösung durch Erwärmen von Aether befreit, sodann zur Ausscheidung des Morphins mit etwas concentrirter Chlorammoniumlösung versetzt und hierauf wiederholt mit Amylalkohol (Siedepunkt 130 bis 131^0 C.), der auf 50 bis 60^0 C. erwärmt ist, ausgeschüttelt.

III. Bei der Verdunstung des Amylalkohols im Wasserbade verbleiben eventuell Morphin und Narceïn als Rückstand und können in der üblichen Weise (s. S. 921) gereinigt werden.

IV. In der mit Amylalkohol ausgeschüttelten Flüssigkeit können noch Curarin, Solanin, Berberin und etwas Narceïn, sowie von nicht giftigen Basen Cinchonin enthalten sein. Zu deren Abscheidung verdunstet man die betreffende Flüssigkeit nach Zusatz von etwas reinem Sande bei mässiger Wärme zur Trockne, extrahirt den zerriebenen Rückstand mit absolutem Alkohol, leitet in die Lösung zur Abscheidung des freien Alkalis Kohlensäureanhydrid und verdunstet sie nach der Filtration im Wasserbade. Durch Lösen des Verdunstungsrückstandes in heissem Wasser, Filtriren der Lösung, Wiedereindampfen derselben und abermaliges Lösen in starkem Alkohol kann das Curarin etc. weiter gereinigt werden.

Handelt es sich nur um die Abscheidung eines bestimmten Alkaloides, so kann naturgemäss der im Vorstehenden beschriebene Gang entsprechend modificirt werden.

Um zu entscheiden, ob der Verdunstungsrückstand, welcher nach dem Verdampfen der in der einen oder anderen Weise erzielten Aether-, Amylalkohol- oder Alkohollösung verblieben ist, wirklich ein Alkaloid enthält, prüft man eine sehr geringe Menge davon mittelst der allgemeinen Alkaloidreagentien. Zu diesem Zwecke löst man eine sehr kleine Menge des unreineren Verdunstungsrückstandes auf einem Uhrglase in 1 bis 2 Tropfen salzsäurehaltigen Wassers, vertheilt hierauf die Lösung mittelst eines dünnen Glasstabes auf einer Anzahl kleiner Uhrgläser, welche auf einem Bogen schwarzen Glanzpapieres placirt sind, und lässt zu den Einzelproben mittelst eines Glasstabes je ein Tröpfchen der Alkaloidreagentien derartig zufliessen, dass die Tropfen in einander fliessen. Bei Anwesenheit eines Alkaloids wird sich alsdann eine deutliche, durch einen weissen oder gefärbten Niederschlag verursachte Zone bemerkbar machen. Tritt mit keinem der im Nachstehenden namhaft gemachten allgemeinen Alkaloidreagentien eine derartige Reaction ein, so sind Pflanzenbasen in dem Untersuchungsobjecte nicht vorhanden.

Die empfindlichsten der allgemeinen Alkaloidreagentien sind: Phosphomolybdänsäurelösung (s. I. anorg. Thl., S. 701); Phosphowolframsäurelösung (s. I. anorg. Thl., S. 703); Jod-Jodkaliumlösung (aus 5 Thln. Jod, 10 Thln. Jodkalium und 100 Thln. Wasser bereitet); Gerbsäurelösung (aus 1 Thl. Gallusgerbsäure, 8 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol bereitet); Wismuthjodid-Jodkaliumlösung*); Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung (s. I. anorg. Thl., S. 775); und Kalium-Cadmiumjodidlösung (s. I. anorg. Thl., S. 569). Weniger empfindlich als die vorstehenden Reagentien sind: wässerige Pikrinsäurelösung (1:100); Platinchloridlösung (1:20); Goldchloridlösung (1:20); Quecksilberchloridlösung (1:20) und andere.

Ist durch das Verhalten des Verdunstungsrückstandes gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien die Anwesenheit einer Pflanzenbase in denselben nachgewiesen, so unterwirft man ihn behufs weiterer Prüfung zunächst in der oben (S. 921) angedeuteten Weise einer Reinigung und sucht dann, falls nicht die Art des Todes oder andere Anhaltspunkte auf ein bestimmtes Alkaloid hinweisen, in dem Verhalten, welches je eine sehr geringe Menge der fraglichen, zuvor sorgfältig gereinigten Pflanzenbase gegen reine Schwefelsäure vom specif. Gewichte 1,840, gegen reine Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,40, gegen das Erdmann'sche Reagens (ein Gemisch aus 10 Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure [10 Tropfen Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3 auf 100 ccm Wasser] auf 20 g reiner concentrirter Schwefelsäure) und gegen das Froehde'sche Reagens (concentrirte reine Schwefelsäure, die in jedem Cubikcentimeter 1 mg molybdänsaures Natrium oder Ammonium enthält) **) zeigt, weiteren Aufschluss über die Natur derselben zu gewinnen. Zu diesem Zwecke

*) Darstellung des Wismuthjodid-Jodkalium (K. Kraut). Man löst einerseits 80 g basisch salpetersauren Wismuths in 200 ccm reiner Salpetersäure von 1,18 specif. Gewicht, andererseits 272 g Jodkalium in wenig Wasser, und giesst die Wismuthlösung langsam und unter Umschütteln in die Jodkaliumlösung, wobei sich der anfangs entstehende braune Niederschlag zur gelbrothen Flüssigkeit löst. Aus dieser lässt man durch starkes Abkühlen den gebildeten Salpeter möglichst auskrystallisiren, beseitigt die Krystalle und füllt die Flüssigkeit zu einem Liter auf. Die Wismuthjodid-Jodkaliumlösung ist im Dunkeln aufzubewahren, da sie am Lichte allmälig Wismuthjodid ausscheidet. Die derartig bereitete Lösung enthält 0,054 bis 0,057 g Wismuth in 1 ccm.

**) Das Froehde'sche Reagens ist vor jedem Gebrauche frisch zu bereiten!

verreibt man mittelst eines dünnen Glasstabes je eine sehr geringe Menge des gereinigten Alkaloides auf je einem Uhrglase mit einem Tropfen der betreffenden Reagentien und beobachtet gegen einen weissen Untergrund die Farbenerscheinungen, welche sofort oder nach kürzerer oder längerer Zeit eintreten. Ist auf letztere Weise das Vorhandensein eines bestimmten Alkaloids wahrscheinlich gemacht worden, so ist die Anwesenheit desselben durch sein Verhalten gegen Specialreagentien, sowie wenn irgend möglich auch durch seine physiologische Wirkung noch weiter zu beweisen.

Von dem Verhalten, welches die Alkaloide gegen Specialreagentien zeigen, wird bei der Einzelbesprechung derselben die Rede sein. In nachstehender Uebersicht sind die Reactionen zusammengestellt, welche die wichtigsten Alkaloide beim Betupfen mit reiner concentrirter Schwefelsäure, reiner concentrirter Salpetersäure, Erdmann's Reagens und Froehde's Reagens liefern.

Quantitative Bestimmung der Alkaloide. Die quantitative Bestimmung der bei toxicologischen Analysen abgeschiedenen Alkaloide kann nur in seltenen Fällen mit annähernder Genauigkeit zur Ausführung gelangen. Soll die Menge des vorhandenen Alkaloids ermittelt werden, so kann dies entweder dadurch bewerkstelligt werden, dass man die aus einer gewogenen Durchschnittsprobe des Untersuchungsobjectes schliesslich erhaltene, möglichst reine Alkaloidlösung unter Anwendung von Vorsichtsmaassregeln, welche die Natur der zu bestimmenden Pflanzenbase erfordert, in einem gewogenen Schälchen verdunsten lässt und alsdann nach dem Trocknen die Gewichtszunahme des letzteren bestimmt, oder indem man sich der von Meyer empfohlenen maassanalytischen Bestimmungsmethode bedient. Letztere basirt auf der Schwer- oder Unlöslichkeit der Quecksilberjodiddoppelsalze der meisten Alkaloide in reinem oder schwach angesäuertem Wasser. Löst man 13,546 g Quecksilberchlorid und 49,8 g Jodkalium in wenig Wasser auf und verdünnt alsdann diese Lösung auf 1000 ccm, so entspricht nach Meyer je 1 ccm dieser Normallösung 0,0167 g Strychnin; 0,0233 g Brucin; 0,0108 g Chinin; 0,0102 g Cinchonin; 0,0120 g Chinidin; 0,0145 g Atropin; 0,0268 g Aconitin; 0,0296 g Veratrin; 0,0200 g Morphin; 0,0213 g Narkotin; 0,00405 g Nicotin; 0,00416 g Coniin; 0,01375 g Physostigmin. Bei der Titration von Veratrin ist für jeden Cubikcentimeter obiger Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung, welcher zur Abscheidung des Alkaloids erforderlich war, noch als Correctur 0,000068 g zu der direct ermittelten Menge Veratrin hinzuzuzählen. Ebenso ist bei der Bestimmung des Physostigmins für jeden Cubikcentimeter verbrauchter Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung 0,000105 g Physostigmin als Correctur hinzuzufügen.

Die Titration der Alkaloide geschieht mittelst obiger Normallösung am geeignetsten in sehr schwach mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung, deren Alkaloidgehalt annähernd 1 : 200 beträgt. Die Titration selbst wird in der Weise ausgeführt, dass man zu einem abgemessenen Quantum der zu bestimmenden Alkaloidlösung aus einer Bürette tropfenweise so lange von der Normallösung unter Umrühren zufliessen lässt, bis die Fällung beendet ist. Das Ende der Reaction kann meist in der Weise erkannt werden, dass man ein klares Tröpfchen der Mischung mittelst eines zuvor stark geriebenen (um das Anhaften des Niederschlages zu verhindern) Glasstabes herausnimmt und auf einer unten geschwärzten Glasplatte mit einem Tropfen verdünnter Alkaloidlösung zusammenfliessen lässt. Die Reaction ist beendet, sobald hierbei eine eben beginnende Trübung bereits einen geringen Ueberschuss von Quecksilberlösung anzeigt. Ein Gehalt an Alkohol, an Essigsäure oder an Ammoniak ist in der zu titrirenden Alkaloidlösung zu vermeiden, ebenso ein starkes Ansäuren derselben mit verdünnter Schwefelsäure (vergl. Bestimmung des Morphins).

Name des Alkaloids	Reine concentrirte Schwefelsäure	Reine concentrirte Salpetersäure (1,40)	Erdmann's Reagens	Froehde's Reagens
Aconitin	blassgelb	farblos	anfangs blassgelblich, allmälig gelb	anfangs blassgelblich, allmälig gelb
Atropin	farblos	farblos	farblos	farblos
Berberin	schmutzig olivengrün	braun	olivengrün	braungrün
Brucin	farblos	blutroth, allmälig gelb	roth, allmälig gelb	roth, allmälig gelb
Coffeïn	farblos	farblos	farblos	farblos
Chinin	farblos	farblos	farblos	farblos
Cinchonin	farblos	farblos	farblos	farblos
Codeïn	kalt: farblos, erwärmt: violett	gelb	gelbbraun, allmälig schmutzig grün	grün, rasch blau werdend
Colchicin	gelb	violett, bald braungelb	gelb	gelb
Coniin	farblos	farblos	farblos	farblos, allmälig gelb
Curarin	roth	purpurroth	violett	violett
Delphinin	hellbraun	gelblich	bräunlich	rothbraun
Emetin	blass bräunlich	gelb	gelb	blass bräunlich
Morphin	farblos	rothgelb	braunroth, bald braun werdend	schön violett, allmälig grün, endlich braungelb
Narceïn	gelb, allmälig braungelb	gelb, rasch verblassend	braun, allmälig vom Rande her violett, endlich schmutzig roth	gelbbraun
Narcotin	blassgelb, allmälig gelbroth	gelb, bald farblos	roth, erwärmt: kirschroth	blaugrün, dann grün und endlich röthlichgelb
Nicotin	farblos	farblos	farblos	farblos
Papaverin	violett-blau	gelb, orange	schmutzig violett, allmälig blaugrün	violett-blau, allmälig gelb
Solanin	röthlich-gelb	farblos	röthlich-gelb, allmälig schmutzig roth, schliesslich violett	gelb-roth, dann rothbraun, endlich gelb
Strychnin	farblos	gelb	farblos	farblos
Thebaïn	blutroth, später gelbroth	gelb	blutroth, später gelbroth	roth, dann roth-gelb
Theobromin	farblos	farblos	farblos	farblos
Veratrin	orange, allmälig blutroth	gelb	orange, allmälig blutroth	gelb, allmälig kirschroth

I. Sauerstofffreie Alkaloide.

Die sauerstofffreien Alkaloide sind bis jetzt nur in geringer Anzahl bekannt. Sie bilden farblose, unzersetzt destillirbare, leicht veränderliche Flüssigkeiten von stark alkalischer Reaction.

Coniin: $C^8H^{17}N$ oder $C^8H^{16}.NH$.

(C: 75,59; H: 13,38; N: 11,03.)

Coniinum.

Geschichtliches. Das Coniin wurde im Jahre 1827 von Giesecke beobachtet und als unreines Sulfat dargestellt; seine Reindarstellung lehrte jedoch erst Geiger im Jahre 1831. Mit der Untersuchung desselben beschäftigten sich besonders Ortigosa, Blyth, Werthheim, Kékulé und v. Planta, sowie A. W. Hofmann, welcher die richtige Formel $C^8H^{17}N$ feststellte.

Vorkommen. Das Coniin findet sich, wahrscheinlich an Aepfelsäure gebunden, in allen Theilen des Schierlings, *Conium maculatum*. Am reichlichsten ist es in den nicht ganz reifen Früchten der zweijährigen Pflanze (0,2 bis 0,9 Proc.) enthalten; in geringerer Menge kommt es in den reifen Früchten vor; noch ärmer daran sind die Blätter und die Blüthen. In anderen Pflanzen ist das Coniin bis jetzt nicht aufgefunden worden.

Darstellung. Zur Darstellung des Coniins benetzt man 100 Thle. zerquetschter, halbreifer, frischer Schierlingssamen mit heissem Wasser, fügt nach dem Aufquellen die concentrirte Lösung von 4 Thln. Natriumcarbonat zu und unterwirft alsdann die gleichmässig gemischte Masse in einer Destillirblase mittelst gespannter Wasserdämpfe so lange der Destillation, als das Destillat noch alkalisch reagirt. Das mit den Wasserdämpfen überdestillirende Rohconiin scheidet sich zum Theil als Oel ab, zum Theil bleibt es in dem wässerigen Destillate gelöst. Das auf diese Weise erhaltene Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt, hierauf zum dünnen Syrup eingedampft und letzterer mit dem doppelten Volume starken Alkohols vermischt. Nach der Abscheidung des beigemengten Chlorammoniums wird alsdann die alkoholische Lösung des salzsauren Coniins filtrirt, der Alkohol abdestillirt, aus dem Rückstande das Coniin durch Natronlauge abgeschieden und schliesslich mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung des Rohconiins scheidet beim starken Abkühlen meist zolllange Nadeln von Conhydrin (s. unten) aus; letztere Base geht auch bei dem Abdestilliren des Aethers zum Theil mit den Aetherdämpfen über. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Coniin wird alsdann durch frisch ausgeglühtes Kaliumcarbonat entwässert, schliesslich im Wasserstoffstrome wiederholt rectificirt und hierbei die zwischen 168 bis 169° C. übergehenden Antheile gesammelt. Nach J. Schorm liefert das Rohconiin hierbei 10 Proc. Destillat vom Siedepunkt 110 bis 168° C., 60 Proc. reines Coniin

vom Siedepunkt 168 bis 169° C., 20 Proc. Destillat vom Siedepunkt 169 bis 180° und 10 Proc. dickflüssigen Rückstand. Die über 169° C. siedenden Antheile des Rohconiins bestehen aus einem Gemenge von Coniin, Methylconiin: $C^8H^{16}(CH^3)N$, und Conhydrin: $C^8H^{19}NO$ (?).

Eigenschaften. Das Coniin bildet eine farblose, ölige, stark giftige Flüssigkeit von widrigem, betäubendem, in verdünntem Zustande mäuseharnartigem Geruche und unangenehm-scharfem, tabaksähnlichem Geschmacke. Es siedet in einer sauerstofffreien Atmosphäre ohne Zersetzung bei 168,5° C. Bei Luftzutritt findet unter Braunfärbung eine theilweise Zersetzung statt. Eine gleiche Veränderung erleidet es auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn es längere Zeit bei Luftzutritt aufbewahrt wird. Unter Freiwerden von etwas Ammoniak wird es hierbei allmälig braun und dickflüssig und verwandelt sich schliesslich in eine harzartige, bitterschmeckende Masse von schwach basischen Eigenschaften. Auf Papier macht es einen beim Erwärmen verschwindenden Fettfleck. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,880 bis 0,890. Trotz seines hohen Siedepunktes verflüchtigt es sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unbeträchtlicher Menge. Entzündet, verbrennt es mit hellleuchtender, russender Flamme. Der polarisirte Lichtstrahl wird von dem Coniin mehr oder minder stark nach rechts abgelenkt. Im vollkommen wasser- und ammoniakfreien Zustande zeigt es keine alkalische Reaction, wohl aber bei Gegenwart von etwas Wasser, sowie in wässeriger oder alkoholischer Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 90 Thle. Wasser 1 Thl. Coniin; beim Erwärmen trübt sich letztere Lösung, da das Coniin in kaltem Wasser reichlicher löslich ist, als in heissem. Das wasserfreie Alkaloid nimmt beim Schütteln mit Wasser von letzterem bis zu 25 Proc. auf, giebt dasselbe jedoch beim Erwärmen grösstentheils wieder ab. In Alkohol, Aether, Aceton, flüchtigen und fetten Oelen ist es leicht löslich, weniger leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Coniin in der Kälte ohne Färbung auf. Mit Salpetersäure erhitzt oder mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure destillirt, liefert es neben Pyridinmonocarbonsäure Normal-Buttersäure. Salpetrigsäure-Anhydrid wird von trocknem, gut abgekühltem Coniin in reichlicher Menge absorbirt, es färbt sich dabei gelb, dann roth und zuletzt grün. Wird diese Flüssigkeit, welche die Verbindung $C^8H^{17}N.N^2O^3$ enthält, mit Wasser geschüttelt, so wird Nitrosoconiin: $C^8H^{16}(NO)N$ (Azoconydrin), als ein blassgelbes, aromatisch riechendes Oel abgeschieden. Nascirender Wasserstoff verwandelt dasselbe wieder in Coniin. Phosphorsäureanhydrid führt bei 80 bis 90° C. das Nitrosoconiin unter Entwickelung von Stickstoff und Abspaltung von Wasser in Conylen: C^8H^{14}, eine farblose, bei 125 bis 126° C. siedende, nicht giftige Flüssigkeit über:

$$C^8H^{16}(NO)N = C^8H^{14} + N^2 + H^2O.$$

Das Conylen wird durch Brom in flüssiges Conylenbromid: $C^8H^{14}Br^2$, verwandelt, welches durch successive Einwirkung von Silber-

acetat und Kalihydrat in Conylenglycol: $C^8H^{14}(OH)^2$, übergeführt werden kann.

Chlorwasserstoffgas färbt das Coniin zunächst purpurroth, dann tief indigblau. Auch beim Verdunsten mit starker Salzsäure verbleibt ein blaugefärbter, krystallinischer Rückstand. Chlorwasser und Bromwasser verursachen in wässeriger Coniinlösung eine weisse Trübung oder Fällung. Bei Berührung mit gasförmigem Chlor entwickelt das Coniin dicke, weisse Dämpfe; bei sorgfältiger Abkühlung liefert es eine weisse, krystallinische, nicht näher untersuchte Masse. Brom wirkt ähnlich wie das Chlor auf Coniin ein. Wird alkoholische Coniinlösung nur mit so viel alkoholischer Jodlösung versetzt, dass der anfangs entstehende Niederschlag wieder verschwindet, und die Lösung bei mässiger Wärme verdunstet, so liefert die wässerige Lösung des gelblichen Rückstandes bei längerem Stehen über Chlorcalcium gelbe, octaëdrische Krystalle eines Coniinperjodids: $(C^8H^{17}NJ)^3HJ$. Jodmethyl und Jodäthyl verwandeln das Coniin in das jodwasserstoffsaure Salz des Methyl-, bezüglich Aethylconiins. Zu den Salzlösungen der Schwermetalle verhält sich das Coniin ähnlich wie das Ammoniak; der in Kupferoxydsalzen entstehende Niederschlag löst sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder auf.

Aus dem Verhalten gegen Salpetrigsäureanhydrid, sowie gegen Jodalkyl geht hervor, dass das Coniin ein secundäres Monamin $C^8H^{16}.NH$ ist (vergl. S. 515).

Erkennung des Coniins in toxicologischen Fällen. Ein charakteristisches Reagens für Coniin ist bis jetzt nicht bekannt. Es kennzeichnet sich diese Base zunächst durch ihre flüssige Beschaffenheit, ihren eigenartigen Geruch, die alkalische Reaction, sowie das Verhalten der kalt gesättigten wässerigen Lösung in der Wärme (s. oben). Lässt man ferner eine Spur Coniin mit einem Tropfen Salzsäure freiwillig verdunsten, so verbleibt ein krystallinischer, meist bläulich gefärbter Rückstand von salzsaurem Coniin. Bei etwa 200-facher Vergrösserung erscheint letzteres in doppeltbrechenden, nadel- oder säulenförmigen, bisweilen sternförmig gruppirten, mitunter auch in moos- oder schilfförmigen Krystallen. Lässt man die Krystalle längere Zeit an der Luft stehen, so zersetzen sie sich allmälig und nehmen dann mehr würfelförmige oder octaëdrische Gestalt an. Das Nicotin, mit dem das Coniin wegen seiner flüchtigen Beschaffenheit verwechselt werden könnte, liefert unter den gleichen Bedingungen mit Salzsäure nur ein firnissartiges, erst nach langer Zeit allmälig krystallinisch werdendes Salz. Vom Nicotin unterscheidet sich das Coniin ferner durch den Geruch, das specifische Gewicht (Nicotin ist schwerer als Wasser), sowie durch das Verhalten gegen Platinchlorid und Goldchlorid. Letztere Reagentien rufen in $1/_{10}$ ccm einer 1 : 100 verdünnten Coniinlösung keine Trübung mehr hervor, während Goldchlorid $1/_{10}$ ccm Nicotinlösung noch in einer Verdünnung von 1 : 10000 (nach einiger Zeit), Platinchlorid noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 schwach trübt. Kaliumwismuthjodid ruft in $1/_{10}$ ccm Coniinlösung noch in einer Verdünnung von 1 : 5000, Phosphomolybdänsäure von 1 : 5000, Kaliumquecksilberjodid von 1 : 800, Gerbsäure von 1 : 100, Jod und Jodkalium von 1 : 8000 erkennbare Trübung hervor. Für die weitere Charakterisirung des Coniins ist auch die physiologische Wirkung des-

selben: Lähmung der peripherischen Nerven —, von Wichtigkeit. Man hüte sich vor einer Verwechslung des Coniins mit gewissen Ptomaïnen (s. dort).

Das Coniin findet nur eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Das Coniin bilde eine farblose oder doch nur wenig bräunlich gefärbte, vollkommen flüchtige Flüssigkeit, welche beim Erwärmen im Wasserbade sich nicht trübt: Wassergehalt —. In Wasser (1 : 100), verdünnter Salzsäure, Alkohol, Aether und fetten Oelen löse es sich klar auf. Es siede zwischen 167 und 170° C. Zur Prüfung auf Ammoniak neutralisire man die alkoholische Lösung des Coniins (1 : 10) mit Oxalsäure: es zeige sich keine Abscheidung von Ammoniumoxalat, auch nicht nach Zusatz eines $^1/_3$ Volums Aether —.

Salze des Coniins.

Das Coniin ist eine einsäurige Base; seine Salze entstehen durch directe Neutralisation mit den betreffenden Säuren. Die Lösungen der Salze färben sich beim Verdampfen, namentlich bei Säureüberschuss, roth, violett, blau und endlich braun. Die Coniinsalze sind zum Theil schwer krystallisirbar. Im trocknen Zustande sind sie geruchlos, im feuchten Zustande riechen sie nach Coniin. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Alkohol-Aether, unlöslich dagegen in Aether.

Salzsaures Coniin: $C^8H^{17}N, HCl$, wird als eine weisse, luftbeständige Krystallmasse erhalten beim Sättigen von ätherischer Coniinlösung mit trocknem Chlorwasserstoffgase.

Bromwasserstoffsaures Coniin: $C^8H^{17}N, HBr$. Wässerige Bromwasserstoffsäure mit Coniin genau neutralisirt, scheidet in concentrirter Lösung sofort nadelförmige Krystalle ab. Aus verdünnterer Lösung krystallisirt es bei freiwilliger Verdunstung in glasglänzenden, durchsichtigen, rhombischen Krystallen, die sich an der Luft und am Licht nicht verändern.

Jodwasserstoffsaures Coniin: $C^8H^{17}N, HJ$, wird wie das bromwasserstoffsaure Salz bereitet. Es bildet säulenförmige, luft- und lichtbeständige, farblose Krystalle.

Das salpetersaure und das schwefelsaure Coniin sind hygroskopische, schwer krystallisirbare Salze.

Oxalsaures Coniin: $(C^8H^{17}N)^2, C^2H^2O^4$, bildet warzenförmige Krystalle.

Das saure weinsaure Coniin: $[C^8H^{17}N, C^4H^6O^6 + 2H^2O]$, durch Sättigung molekularer Mengen von Coniin und Weinsäure bereitet, bildet schöne rhombische Krystalle.

Methylconiin: $C^8H^{16}(CH^3)N$, findet sich in den zwischen 169 und 180° C. siedenden Antheilen des Rohconiins. Sein jodwasserstoffsaures Salz entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Coniin und Jodmethyl auf 100° C. Es ist ein farbloses, dem Coniin sehr ähnliches Oel. Das Gleiche gilt von dem bisher nur künstlich dargestellten Aethylconiin: $C^8H^{16}(C^2H^5)N$.

Dimethylconiin: $C^8H^{15}(CH^3)^2N$, wird durch trockne Destillation von Dimethylconylammoniumhydroxyd: $C^8H^{16}(CH^3)^2N.OH$ (durch Einwirkung von Silberoxyd auf das durch Erhitzen von überschüssigem Jodmethyl mit Coniin gebildete Dimethylconylammoniumjodid: $C^8H^{16}(CH^3)^2NJ$, entstehend), erhalten. Es ist eine farblose, kaum nach Coniin riechende, bei 182° C. siedende Base.

Paraconiin: $C^8H^{15}N$. Zur Darstellung dieser dem Coniin sehr ähnlichen Verbindung lässt man Normal-Butylaldehyd längere Zeit mit alkoholischem Ammoniak in Berührung und erhitzt zuletzt auf 100° C. Das nach dem Verdampfen von Alkohol und Ammoniak zurückbleibende dickflüssige Dibutyraldin: $C^8H^{17}NO$, wird alsdann auf 150° C. erhitzt, hierauf die flüchtigen Antheile (Paraconiin: $C^8H^{15}N$, und Paradiconiin: $C^{16}H^{27}N$) durch Destillation entfernt und endlich nach dem Entwässern durch Rectification gereinigt.

$$2\,C^4H^8O + NH^3 = H^2O + C^8H^{17}NO,$$
$$C^8H^{17}NO = H^2O + C^8H^{15}N.$$

Auch durch Erhitzen von Butylidenbromid: $C^4H^8Br^2$, mit alkoholischem Ammoniak auf 200° C. wird Paraconiin gebildet.

Das Paraconiin zeigt in dem Geruche, dem Siedepunkte (167 bis 170° C.) und auch in seinen giftigen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Coniin. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,889. Es ist optisch inactiv; seiner chemischen Natur nach ist es als ein tertiäres Monamin (s. S. 525) aufzufassen.

Paramethylconiin: $C^8H^{14}(CH^3)N$, wird entsprechend dem Paraconiin gebildet beim Erhitzen von Butylidenbromid: $C^4H^8Br^2$, mit alkoholischer Methylaminlösung auf 180° C.:

$$2\,C^4H^8Br^2 + CH^3.NH^2 = C^8H^{14}(CH^3)N + 4\,HBr.$$

Das Paramethylconiin ist in seinen Eigenschaften dem Methylconiin sehr ähnlich.

Conhydrin: $C^8H^{19}NO$ (?) *) (Conydrin), ist neben Coniin und Methylconiin in dem Samen (0,012 Proc.), dem Kraute und den Blüthen (0,006 Proc.) des Schierlings enthalten. Dasselbe scheidet sich zum Theil schon aus beim Abkühlen der ätherischen Lösung des Rohconiins. Ein weiterer Theil davon wird durch Rectification der über 180° C. siedenden Fractionen des Rohconiins im Wasserstoffstrome gewonnen. Dasselbe scheidet sich meist bereits in dem Retortenhalse und in dem Kühlrohre in farblosen Blättern aus, die nach dem Abpressen leicht durch Umkrystallisation aus Aether zu reinigen sind. Das Conhydrin krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden, schwach nach Coniin riechenden Krystallen, welche sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwieriger in Aether lösen. Es schmilzt bei 121° C. und siedet bei 224° C., sublimirt jedoch schon unter 100° C. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 200° C. geht es in Coniin über. Es wirkt etwas weniger giftig als Coniin. Es ist ebenso wie das Coniin als ein secundäres Monamin aufzufassen.

Nicotin: $C^{10}H^{14}N^2$.

Das Nicotin ist im Jahre 1828 durch Posselt und Reimann aus dem Taback isolirt worden, nachdem bereits Vauquelin im Jahre 1809 das Vorhandensein eines scharfen, flüchtigen Princips darin nachgewiesen hatte.

Das Nicotin findet sich in wechselnden Mengen (0,7 bis 5 Proc.) in den verschiedenen Arten der Gattung *Nicotiana*, besonders in *N. tabacum*, *rustica*, *glutinosa* und *macrophylla*.

Zur Darstellung des Nicotins extrahirt man Tabacksblätter mit schwach salzsaurem oder schwefelsaurem Wasser, dampft die erzielten Auszüge bei mässiger Wärme ein und unterwirft alsdann das Extract nach Zusatz von

*) Nach Werthheim $C^8H^{17}NO$.

überschüssigem Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd der directen Destillation. Die Abscheidung des Nicotins aus dem Destillate ist in ähnlicher Weise zu bewirken wie die des Coniins (s. S. 926).

Eigenschaften. Das Nicotin ist eine farblose, an der Luft bald gelbbraun werdende, ziemlich leicht bewegliche, äusserst giftige Flüssigkeit von starkem Tabackgeruche und scharfem, brennendem, lange anhaltendem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 1,027. Nach Skalweit beträgt das specif. Gewicht des Nicotins bei 15° C. nur 1,0111 und erleidet durch Zusatz von Wasser eine Erhöhung. Es siedet im Wasserstoffstrome bei 240 bis 242° C.; bei Luftzutritt findet das Sieden unter theilweiser Zersetzung statt. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch Nicotin stark nach links abgelenkt. Auf Papier erzeugt es Fettflecke, die nach einiger Zeit wieder verschwinden. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen; Kali- oder Natronhydrat scheiden es jedoch wieder aus dieser Lösung ab. Von Alkohol, Aether, Amylalkohol, Petroleumäther und fetten Oelen wird es leicht gelöst. Diese Lösungen reagiren stark alkalisch. Es entzündet sich nicht bei Annäherung einer Flamme, brennt aber am Docht mit heller, russender Flamme.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Nicotin in der Kälte ohne Färbung, in der Wärme findet tiefer greifende Zersetzung statt. Rauchende Salpetersäure, Chromsäure, sowie Kaliumpermanganat oxydiren bei genügender Abkühlung das Nicotin zu Nicotinsäure: $C^5H^4N - CO.OH$ (α-Pyridincarbonsäure, s. S. 910). Zur Darstellung letzterer Säure versetzt man die Lösung von 1 Thl. Nicotin in 50 Thln. Wasser allmälig mit der Lösung von 6 Thln. Kaliumpermanganat in 200 Thln. Wasser, dampft das Filtrat vom ausgeschiedenen Manganoxyd zur Trockne ein und extrahirt aus dem Rückstande das nicotinsaure Kalium durch Alkohol. Die freie Säure wird durch Ueberführung des Kaliumsalzes in das schwer lösliche Silbersalz und Zerlegung des letzteren durch Schwefelwasserstoff gewonnen. Wird Nicotin mit wenig Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,12 gelinde erwärmt, so tritt eine rothbraune Färbung ein, die beim Zumischen von etwas Salpetersäure (specif. Gew. 1,3) in Violett und später in Orange übergeht. Chlorwasser und Bromwasser trüben die wässerige Lösung des Nicotins nicht. Brom führt in wässeriger oder ätherischer Lösung das Nicotin zunächst in rothgelbe Krystalle von $C^{10}H^{12}Br^2N^2, Br^2, HBr$ über, die durch Ammoniak in farblose Nadeln von Dibromnicotin: $C^{10}H^{12}Br^2N^2$, verwandelt werden. Fügt man zu einer ätherischen Nicotinlösung (1 : 100) ein gleiches Volum ätherischer Jodlösung, so scheidet sich zunächst ein braunrothes, allmälig krystallinisch erstarrendes Oel ab, nach kürzerer oder längerer Zeit krystallisiren jedoch aus der Lösung rubinrothe, durchscheinende, im reflectirten Lichte dunkelblau schillernde Nadeln eines Perjodids: $C^{10}H^{14}N^2, J^2HJ$, — Roussin'sche Krystalle — heraus. Letzteres Verhalten ist characteristisch für Nicotin, diese Reaction tritt jedoch nicht mehr ein, sobald die Verdünnung 1 : 500 übersteigt.

Mit den Jodüren der Alkoholradicale verbindet sich das Nicotin direct zu krystallinischen Alkylnicotiniumjodiden, aus denen Silberoxyd stark alkalische, nicht flüchtige Ammoniumbasen, Alkylnicotiniumhydroxyde, abscheidet. Durch dieses Verhalten kennzeichnet sich das Nicotin als eine tertiäre Base und zwar als ein tertiäres Diamin. Die Lösungen von neutralem und basischem Bleiacetat, von Kupferacetat, von Kobaltchlorür und von vielen anderen Metallsalzen werden durch Nicotin gefällt. Das Nicotin ist eine starke zweisäurige Basis, welche sich mit Säuren zu schwer krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Salzen verbindet. Beständiger als die einfachen Salze sind die Doppelsalze des Nicotins. Platinchlorid liefert mit Nicotinlösung einen kry-

stallinischen, schwer löslichen Niederschlag: $C^{10}H^{14}N, 2HCl + PtCl^4$; Quecksilberjodid-Jodkalium einen solchen von $C^{10}H^{14}N, 2HJ + HgJ^2$. Auch mit Quecksilberchlorid, Zinkchlorid und anderen Chlormetallen liefert das Nicotin krystallisirbare Doppelsalze.

Erkennung des Nicotins in toxicologischen Fällen. Ein besonders characteristisches und empfindliches Reagens auf Nicotin giebt es ebenso wenig wie auf Coniin. Es kennzeichnet sich dasselbe durch seine flüssige Beschaffenheit, seine stark basischen Eigenschaften, sein Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien, sowie durch seine starke Giftigkeit (tetanische Convulsionen, Lähmung des Gehirns und der Athemmuskeln). Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird es in ungleich grösserer Verdünnung angezeigt als das Coniin; bei Anwendung von $^1/_{10}$ ccm neutraler Lösung durch Platinchlorid noch in einer Verdünnung von 1 : 5000, durch Goldchlorid von 1 : 10 000, durch Phosphomolybdänsäure von 1 : 40 000, durch Kalium-Wismuthjodid von 1 : 40 000, durch Kalium-Quecksilberjodid von 1 : 15 000, durch Quecksilberchlorid von 1 : 1000, durch Gerbsäure von 1 : 500, durch Jod-Jodkalium von 1 : 1000. Ueber die Unterscheidung des Nicotins vom Coniin siehe dort.

Für die Ausmittelung des Nicotins ist die grosse Flüchtigkeit des freien Nicotins, sowie auch die seiner Salze (das Abdampfen geschehe daher bei möglichst niedriger Temperatur) von Wichtigkeit.

Bestimmung des Nicotins im Taback (nach Kissling). Der Taback wird zunächst, wenn er noch unbearbeitet ist, entrippt, dann zerschnitten, hierauf bei 50 bis 60° C. 1 bis 2 Stunden lang getrocknet und schliesslich in ein grobes, möglichst gleichmässiges Pulver verwandelt. Der durchschnittliche Wassergehalt des Tabacks beträgt 4 bis 5 Proc. 20 g Tabackpulver werden alsdann in einem Mörser unter Gebrauch von Pistill und Spatel mit 10 ccm verdünnter alkoholischer Natronlösung (6 g Natronhydrat in 40 ccm Wasser gelöst und mit 60 ccm Alkohol von 95 Proc. versetzt) gleichmässig imprägnirt. Hierauf wird der Taback, der sich nunmehr im Zustande eines mässig feuchten, aber durchaus nicht zusammenbackenden Pulvers befindet, in eine passende Hülse aus Fliesspapier geschüttet und alsdann mit Aether in einem geeigneten, mit Rückflusskühler versehenen Extractionsapparate (s. unter Milch) 2 bis 3 Stunden lang extrahirt. Der Taback muss die Papierhülle möglichst gleichmässig und nicht gar zu locker anfüllen, damit sich bei der Extraction keine Canäle bilden. Der Aether wird sodann von dem erzielten Auszuge abdestillirt, der Destillationsrückstand mit 50 ccm verdünnter Natronlauge (1 : 250) versetzt und im Dampfstrome unter sorgfältiger Vermeidung des Ueberspritzens der Destillation unterworfen. Nur bei sehr nicotinreichen Tabacken ist es nöthig, etwas über 400 ccm abzudestilliren. Die Menge des Nicotins, welche sich in dem wässerigen Destillate befindet, wird schliesslich durch Titration mit Normal-Schwefelsäure, unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator, ermittelt. 1 Mol. H^2SO^4 = 98 Gew.-Thln. entspricht 2 Mol. Nicotin = 324 Gew.-Thln.

Sparteïn: $C^{15}H^{26}N^2$, welches sich in geringer Menge (0,0004 Proc.) im Besenginster (*Spartium scoparium*) findet, wird in ähnlicher Weise wie das Nicotin dargestellt. Es bildet ein farbloses, dickflüssiges, schwach anilinartig riechendes Oel von äusserst bitterem Geschmacke. Es ist schwerer als Wasser und siedet bei 287 bis 288° C. In Wasser ist es nur wenig löslich; die Lösung reagirt stark alkalisch. Die Salze des Sparteïns — dasselbe ist eine zweisäurige Base — zeigen nur geringe Krystallisationsfähigkeit. Das Platindoppelsalz $[C^{15}H^{26}N^2, 2HCl + PtCl^4 + 2H^2O]$ bildet rhombische Krystalle, das Golddoppelsalz $[C^{15}H^{26}N^2, 2HCl + AuCl^3]$ glänzende Blättchen. Aus dem Verhalten gegen Alkyljodide geht hervor, dass das Sparteïn ein tertiäres Diamin ist.

Hygrin ist ein flüssiges, bisher nur sehr wenig bekanntes Alkaloid benannt, welches sich in geringer Menge neben Cocaïn in den Cocablättern findet. Es soll ein dickflüssiges, hellgelbes, stark alkalisch reagirendes Oel von trimethylaminartigem Geruche und brennendem Geschmacke sein.

Lobeliin (Lobelin) ist in dem Kraute und den Samen von *Lobelia inflata* enthalten. Es ist nach Procter ein hellgelbes, stark alkalisch reagirendes, gewürzhaft riechendes, stechend tabacksartig schmeckendes Oel, welches unter theilweiser Zersetzung destillirt und mit Säuren krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Salze bildet. Mit Froede'schem Reagens (s. S. 923) färbt sich das Lobeliin nach Dragendorff allmälig tief violett, eine Färbung, welche sich bis 12 Stunden lang unverändert erhält und später in Braun und Gelb übergeht.

Als Capsicin (?) wird ein flüchtiges, coniinartig riechendes Alkaloid bezeichnet, welches im spanischen Pfeffer enthalten sein soll. Die Existenz einer solchen Base (vielleicht nur Trimethylamin) ist jedoch noch sehr zweifelhaft.

Von den sauerstofffreien Basen, welche als Zersetzungsproducte sauerstoffhaltiger Alkaloide auftreten, wie von Piperidin, Jaborin etc., wird später die Rede sein.

II. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

Die sauerstoffhaltigen Pflanzenbasen bilden meist feste, krystallisirbare, nicht unzersetzt flüchtige Körper.

Strychnosbasen.

In den verschiedenen Strychnosarten sind bis jetzt drei Alkaloide aufgefunden worden, das Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, das Brucin: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, das Curarin und das Akazgin.

Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$.

(C: 75,45; H: 6,59; N: 8,38; O: 9,58.)

Strychninum.

Geschichtliches. Das Strychnin wurde im Jahre 1818 von Pelletier und Caventou in den Ignatiusbohnen, den Samen von *Strychnos Ignatii* entdeckt. Später wurde es von denselben Forschern in den Samen von *Strychnos nux vomica*, ferner in der von dem gleichen Baume abstammenden, sogenannten falschen Angusturarinde, sowie in dem Schlangenholze (von *Strychnos colubrina*) und in der Wurzelrinde von *Strychnos Tieuté*, bezüglich dem daraus dargestellten Pfeilgifte aufgefunden.

Vorkommen. Das Strychnin findet sich meist gemeinsam mit Brucin, und zwar gebunden an Aepfelsäure, in den verschiedenen Strychnosarten vor. Die Ignatiusbohnen enthalten $1^1/_2$ Proc. Strychnin und $^1/_2$ Proc. Brucin; die Samen der *Strychnos nux vomica*, die Brechnüsse oder Krähenaugen, 0,4 bis 0,6 Proc. Strychnin und 0,2 bis 0,6 Proc. Brucin.

Darstellung. Zur Gewinnung des Strychnins dienen fast ausschliesslich die Samen von *Strychnos nux vomica*. Um dieselben zu zerkleinern, werden sie in Anbetracht ihrer zähen, hornartigen Beschaffenheit entweder mit heissem Wasser aufgeweicht und dann zwischen Walzen zerquetscht oder sie werden nach schwachem Rösten geraspelt oder gepulvert. Die auf die eine oder die andere Weise zerkleinerten Brechnüsse werden alsdann 3 mal mit etwa der 5 fachen Menge Alkohol von 40 Vol.-Proc. ausgekocht, die erzielten Auszüge mit einander gemischt, nach dem Absetzen filtrirt und durch Destillation von Alkohol befreit. Hierauf fügt man unter Umrühren so viel Bleizuckerlösung zu, dass durch weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt alsdann, entfernt das überschüssige Bleiacetat durch Schwefelwasserstoff, dampft die abermals filtrirte Flüssigkeit auf die Hälfte des Gewichtes der angewendeten Brechnüsse ein und fügt schliesslich Natronlauge oder gebrannte Magnesia bis zur deutlich alkalischen Reaction zu. Nach mehrtägigem Stehen und öfterem Umrühren sammelt man die ausgeschiedenen Basen, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser, presst sie aus, trocknet sie und kocht die Masse mehrmals mit Alkohol von 80 Vol.-Proc. aus. Von den filtrirten, mit einander gemischten Auszügen wird hierauf der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Es scheidet sich sodann die Hauptmenge des Strychnins aus, während das leichter lösliche Brucin in der Mutterlauge verbleibt. Die ausgeschiedenen Strychninkrystalle werden hierauf gesammelt, mit wenig verdünntem Alkohol (von etwa 40 Vol.-Proc.) nachgewaschen und schliesslich aus kochendem Alkohol von 90 Vol.-Proc. unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Die Mutterlaugen dienen zur Darstellung von Brucin (s. dort).

Eigenschaften. Das Strychnin krystallisirt aus Weingeist in farblosen, wasserfreien, vierseitigen Säulen des rhombischen Systems von 1,359 specif. Gewicht. Beim raschen Verdampfen oder beim schnellen Abkühlen scheidet es sich als ein weisses, körnig-krystallinisches Pulver ab. Beim Fällen einer verdünnten salzsauren Lösung mit Ammoniak scheint sich zunächst ein Strychninhydrat abzuscheiden, welches jedoch bald in die wasserfreie Base übergeht. Nur in sehr geringen Mengen lässt es sich ohne Zersetzung schmelzen und sogar zum Theil sublimiren. Es löst sich in 6660 Thln. kalten und in 2500 Thln. kochenden Wassers auf zu einer alkalisch reagirenden und stark bitter schmeckenden, äusserst giftig wirkenden Flüssigkeit. Der bittere Geschmack der wässerigen Strychninlösung ist noch in einer Verdünnung von 1 : 670 000 deutlich wahrnehmbar. In absolutem Alkohol und in absolutem Aether ist es so gut wie unlöslich. An Alkohol von 90 bis 91 Vol.-Proc. erfordert es bei gewöhnlicher Temperatur 160 Thle., bei Siedehitze 12 Thle. zur Lösung. Am leichtesten löst es sich in Chloroform, bei 15° C. 1 : 6; Amylalkohol löst nur 0,55 Proc., Benzol nur

0,607 Proc., officineller Aether nur 0,08 Proc., Schwefelkohlenstoff nur 0,2 Proc., Glycerin nur 0,33 Proc. In ätherischen Oelen und in Petroleumäther ist das Strychnin nur sehr wenig löslich. Die alkoholische Lösung desselben lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt es (gegen 264° C.), entzündet sich dann und verbrennt unter Zurücklassung voluminöser Kohle. Concentrirte Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, beim Erwärmen tritt Braunfärbung ein. Concentrirte Salpetersäure färbt das Strychnin gelb in Folge der Bildung von Nitrostrychnin. Wird eine alkoholische Lösung von Strychnin oder Strychninnitrat mit nicht zu viel concentrirter Salpetersäure gekocht, so scheidet sich beim Erkalten salpetersaures Dinitrostrychnin: $C^{21}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2$, HNO^3, als gelbes Pulver aus. Das aus dem Nitrat abgeschiedene Dinitrostrychnin: $C^{21}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2$, krystallisirt in orangegelben, bei 226° C. schmelzenden Blättchen. Wirkt Salpetersäure auf Strychnin in wässeriger Lösung ein, so wird unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid goldgelbes Kakostrychnin: $C^{20}H^{19}(NO^2)^3N^2O^4$, gebildet, dessen nadel- oder tafelförmige Krystalle sich in alkoholischer Kalilauge mit violetter, in wässeriger Kalilauge mit rother Farbe lösen. Auch beim Kochen von Strychninsalzlösung mit Kaliumnitrit werden gelbe und roth gefärbte Nitroderivate des Strychnins gebildet. Wird die Lösung des Strychnins in mässig concentrirter Schwefelsäure mit Substanzen in Berührung gebracht, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie z. B. Kaliumdichromat, Chromsäureanhydrid, Kaliumpermanganat, Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Ceroxyduloxyd, so entsteht eine sehr characteristische blau-violette Färbung (s. unten). Beim Kochen mit Salzsäure von 1,12 specif. Gew. erleidet das Strychnin keine bemerkbare Veränderung, fügt man jedoch der kochenden Flüssigkeit eine Spur Salpetersäure zu, so tritt zunächst eine gelbe, dann eine blutrothe Färbung auf. Chlor führt das Strychnin in salzsaurer wässeriger Lösung in Monochlorstrychnin: $C^{21}H^{21}ClN^2O^2$, und in Trichlorstrychnin: $C^{21}H^{19}Cl^3N^2O^2$, über. Versetzt man eine salzsaure wässerige Strychninlösung mit Brom, so entsteht ein harzartiger Niederschlag, während Monobromstrychnin: $C^{21}H^{21}BrN^2O^2$, in Lösung bleibt, welches durch Ammoniak als weisser, aus Alkohol in Nadeln krystallisirender Niederschlag gefällt wird. Beim Zusammenreiben von Strychnin mit Jod entsteht eine rothbraune Masse, die aus einem Gemisch von jodwasserstoffsaurem Strychnin und Strychninperjodid zu bestehen scheint. Das Strychninperjodid: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, HJ, J^2, wird in violett gefärbten, säulenförmigen Krystallen erhalten, wenn man den durch Jod-Jodkaliumlösung oder Jodlösung in Strychninsulfatlösung entstehenden Niederschlag in Alkohol löst und die Lösung verdunsten lässt. Unter dem Polarisationsmikroskope zeigen diese Krystalle bei verticaler Stellung ihrer Axe zur Polarisationsebene fast weisse Farbe, dagegen erscheinen sie fast schwarz gefärbt, wenn ihre Längsaxe parallel mit der Polarisationsebene liegt. In seinem Verhalten gegen Alkyljodide

characterisirt sich das Strychnin als ein tertiäres Monamin. Jodmethyl verbindet sich damit bei 100° C. zu krystallisirbarem Strychninmethylammoniumjodid: $C^{21}H^{22}N^2O^2.CH^3J$, aus welchem durch Silberoxyd das leicht lösliche, in glänzenden Rhomben krystallisirende Strychninmethylammoniumhydroxyd: $C^{21}H^{22}N^2O^2.CH^3.OH$, gebildet wird. Auch mit Jodoform geht das Strychnin eine leicht zersetzbare Verbindung von der Zusammensetzung $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^3CHJ^3$ ein, wenn es damit in alkoholischer Lösung zusammen gebracht wird (5 g Jodoform, 12 g Strychnin, 500 ccm Alkohol von 85 Vol.-Proc.). Beim Erhitzen des Strychnins mit Kalihydrat oder Natronkalk werden Chinolin und verwandte Basen gebildet. Durch 40 stündiges Erhitzen mit gesättigter Barythydratlösung auf 130 bis 140° C. geht das Strychnin in leicht zersetzbares Dihydrostrychnin: $C^{21}H^{26}N^2O^4$, und Trihydrostrychnin: $C^{21}H^{28}N^2O^5$, über. Wird alkoholische Strychninlösung mit gelbem Schwefelammonium versetzt, oder bei Luftzutritt mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so scheiden sich allmälig gelbrothe, nadelförmige Krystalle der Verbindung $C^{21}H^{22}N^2O^2.H^2S^6$ ab.

Das Strychnin findet als solches und in Gestalt seiner Salze eine beschränkte arzneiliche Anwendung; wegen seiner Giftigkeit dient es zum Tödten schädlicher Thiere.

Erkennung des Strychnins in toxicologischen Fällen. Das Strychnin ist eines der heftigst wirkenden Pflanzengifte: Starrkrampf hervorrufend —. Dasselbe widersteht der Fäulniss im hohen Grade. Die allgemeinen Alkaloidreagentien zeigen nachstehende Mengen von Strychnin noch durch eintretende Trübungen an: Phosphomolybdänsäure 0,0001 g, Pikrinsäure 0,00005 g, Gerbsäure 0,00004 g, Quecksilberjodid-Jodkalium 0,000006 g, Wismuthjodid-Jodkalium 0,00002 g, Platinchlorid 0,001 g, Goldchlorid 0,0001 g, Jod-Jodkalium 0,00002 g.

Das Strychnin kennzeichnet sich zunächst durch seinen überaus bitteren Geschmack, sowie durch seine starke Giftigkeit (durch subcutane Injection eines kleinen Thieres zu constatiren). Zu seiner weiteren Characterisirung dient in erster Linie sein Verhalten gegen Schwefelsäure und oxydirende Verbindungen. Zu diesem Zwecke löst man eine Spur Strychnin durch Verreiben mit einem lasstabe auf einem Porcellanschälchen in wenig concentrirter Schwefelsäure (5 Thle. reine concentrirte Schwefelsäure mit 1 Thl. Wasser verdünnt), breitet die Lösung über das Porcellan gleichmässig in sehr dünner Schicht aus und schiebt alsdann ein kleines Körnchen Kaliumdichromat mittelst eines Glasstabes darauf rasch hin und her. Bei Gegenwart noch von 0,001 mg Strychnin beobachtet man an den Stellen, welche mit dem Kaliumdichromat in Berührung kamen, intensiv blaue oder blau-violette Streifen, welche alsbald in Roth und endlich in ein schmutziges Grün übergehen. An Stelle des Kaliumdichromats kann bei letzterer Reaction auch eine geringe Menge trocknen Chromsäureanhydrids oder Kaliumpermanganats zur Anwendung gelangen.

Besonders schön wird nach Otto die obige Reaction erhalten, wenn man den nach dem Verdunsten der ätherischen oder alkoholischen Strychninlösung verbleibenden Rückstand in einem Schälchen mit wenig Kaliumdichromatlösung, die bis zur citronengelben Farbe verdünnt ist, übergiesst. Verbreitet man alsdann die Lösung durch Neigen des Schälchens über den Verdampfungsrückstand,

so verwandelt sich allmälig das Strychnin in chromsaures Salz. Giesst man hierauf nach einigen Minuten die Flüssigkeit ab und spült das Schälchen vorsichtig mit wenig Wasser nach, so wird der gelbe Anflug von Strychninchromat sichtbar. Bringt man eine Spur dieses noch feuchten Anflugs (einzelne noch zurückbleibende Tropfen von Flüssigkeit sind vorsichtig durch Fliesspapier wegzunehmen) mittelst eines Glasstabes derartig mit reiner concentrirter Schwefelsäure, welche in dünner Schicht in einem Porcellanschälchen ausgebreitet ist, in Berührung, dass man den Glasstab mit dem anhaftenden Strychninchromat durch die Säure hindurchzieht, so beobachtet man die characteristischen blauen oder blau-violetten Streifen. Stehen etwas grössere Mengen von Strychnin zu Gebote, so kann man es auch in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und die Lösung mit Kaliumdichromatlösung versetzen. Es scheiden sich dann sofort goldgelbe Nadeln von Strychninchromat aus, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit blau-violetter Farbe lösen.

Das Curarin giebt mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine ähnliche Reaction wie das Strychnin. Es wird bei der Ausmittlung jedoch bereits vom Strychnin getrennt (s. S. 922) und unterscheidet sich ferner auch durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Salpetersäure etc. (s. dort).

Nachweis des Strychnins (*Nux vomica*) im Bier. 1 bis 2 Liter des zu prüfenden Bieres werden zur Aufnahme des Strychnins mit etwa 50 g reiner Thierkohle 12 bis 24 Stunden digerirt, hierauf wird die Kohle abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge werden alsdann verdunstet, der Rückstand in Chloroform gelöst, die Lösung nach der Filtration abermals verdampft und schliesslich der Rückstand auf Strychnin, wie oben erörtert, geprüft.

Prüfung. Das Strychnin bilde farblose, lockere, beim Erhitzen auf dem Platinbleche ohne Rückstand verbrennbare Krystalle, welche sich in kochendem Wasser und in Alkohol, sowie in verdünnten Säuren klar lösen. Reine concentrirte Schwefelsäure färbe die Strychninkrystalle, selbst auch nach längerem Stehen, nicht. Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3 werde beim Zusammenbringen mit zerriebenem Strychnin gar nicht oder doch nur sehr blass röthlich gefärbt: Brucin —.

Salze des Strychnins.

Das Strychnin ist eine starke einsäurige Base, welche sich leicht mit Säuren zu meist gut krystallisirenden, intensiv bitter schmeckenden Salzen vereinigt. Die meisten Schwermetalle werden durch Strychnin aus ihren Salzlösungen als Hydroxyde oder Oxyde abgeschieden, bisweilen unter gleichzeitiger Bildung von Doppelsalzen. Die Strychninsalze wirken wegen ihrer leichteren Löslichkeit in Wasser fast noch heftiger giftig als das Strychnin selbst. Die in Wasser leicht löslichen Salze werden durch Neutralisation der betreffenden, zuvor mit Wasser verdünnten Säuren mit gepulvertem Strychnin erhalten, die in Wasser schwer- oder unlöslichen durch doppelte Umsetzung gewonnen. Aetzende und kohlensaure Alkalien scheiden das Strychnin aus seinen Salzlösungen zunächst als milchig trüben, fein vertheilten Niederschlag ab, der erst nach einiger Zeit sich in feine, dicht gruppirte Nadeln verwandelt. In

einem Ueberschusse der Fällungsmittel ist das Strychnin nicht erheblich löslich. Alkalibicarbonate scheiden aus verdünnten, etwas freie Säure enthaltenden Strychninsalzlösungen zunächst kein Strychnin ab. Erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen findet in Folge des Entweichens des lösend wirkenden Kohlensäureanhydrids die Abscheidung von Strychnin statt.

Salpetersaures Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, HNO^3

($C^{21}H^{22}N^2O^2$: 84,13; HNO^3: 15,87).

Strychninum nitricum, Strychninnitrat.

Darstellung. 10 Thle. fein gepulverten, reinen Strychnins werden mit 60 Thln. kochenden Wassers übergossen und zu der Mischung allmälig soviel (6,3 Thle.) reiner Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3, die zuvor mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt war, zugefügt, dass die Flüssigkeit neutral reagirt und alles Strychnin gelöst wird. Beim langsamen Erkalten der eventuell filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Strychninnitrat in nadelförmigen Krystallen aus. Die Mutterlauge davon liefert bei vorsichtigem Eindampfen eine weitere Krystallisation.

Eigenschaften. Das Strychninnitrat bildet farblose, geruchlose, seidenglänzende, luftbeständige Nadeln von intensiv bitterem Geschmacke. Sie lösen sich in 80 bis 90 Thln. kalten und in 3 Thln. kochenden Wassers, sowie in 70 Thln. kalten und in 5 Thln. siedenden Alkohols von 90 Proc. Leichter ist es in verdünntem Alkohol löslich, unlöslich dagegen in Aether und in Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen des Strychninnitrats zeigen neutrale Reaction. Beim Erhitzen färbt es sich schon wenig über 100° C. gelb, stärker erhitzt, verpufft es unter Zurücklassung von Kohle. Kocht man die wässerige Lösung des Strychninnitrats mit etwas Salzsäure, so tritt eine intensive Rothfärbung ein.

Das Strychninnitrat ist das arzneilich und technisch am meisten verwendete Strychninsalz.

Prüfung. Die Reinheit des Strychninnitrats ergiebt sich durch sein Aeusseres, die vollständige Verbrennlichkeit, sowie das unter Strychnin angegebene Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure.

Schwefelsaures Strychnin: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 7H^2O$, krystallisirt in farblosen Quadratoctaëdern, die sich in etwa 50 Thln. kalten Wassers lösen. Das saure schwefelsaure Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, $H^2SO^4 + 2H^2O$, bildet nadelförmige, sauer reagirende Krystalle.

Das salzsaure Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$,HCl, krystallisirt mit 1 und 2 Mol. Krystallwasser in seidenglänzenden, in etwa 50 Thln. kalten Wassers löslichen Nadeln. Das bromwasserstoffsaure Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$,HBr, bildet nadelförmige Krystalle. Das jodwasserstoffsaure Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$,HJ, wird aus der Lösung von Strychninsalzen durch Jodkalium als dichter, krystallinischer Niederschlag gefällt, der durch Umkrystallisation aus Weingeist in glänzende, vierseitige Nadeln verwandelt werden kann.

Saures phosphorsaures Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2, H^3PO^4 + H^2O$, durch Digeriren von Strychnin mit mässig verdünnter Phosphorsäure darstellbar, bildet leicht lösliche (1 : 6), sauer reagirende Nadeln.

Chromsaures Strychnin scheidet sich aus den Lösungen der Strychninsalze auf Zusatz von Kaliumbichromat als ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag ab, welcher durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser in orangegelbe, glänzende Nadeln, durch Umkrystallisation aus heisser Essigsäure in rothgelbe Würfel oder Octaëder übergeführt werden kann. Bei längerer Aufbewahrung, schneller im Lichte nimmt es eine braune Farbe an.

Das Strychnin-Goldchlorid: $C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl + AuCl^3$, und das Strychnin-Platinchlorid: $(C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl)^2 + PtCl^4$, bilden gelbe, in Wasser schwer lösliche Niederschläge.

Das essigsaure Strychnin ist nur wenig beständig. Das weinsaure Strychnin: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2C^4H^6O^6 + 4H^2O$, krystallisirt in glänzenden, leicht verwitternden, in Wasser und in Weingeist leicht löslichen Nadeln. Das pikrinsaure Strychnin ist ein gelber, krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Die Samen der *Strychnos nux vomica* scheinen ausser Strychnin und Brucin noch zwei dem Strychnin in der Zusammensetzung ($C^{20}H^{22}N^2O^2$ und $C^{22}H^{22}N^2O^2$) und in den Eigenschaften sehr nahe stehende, bis jetzt jedoch nicht näher bekannte Basen zu enthalten, dagegen scheint das als Igasurin bezeichnete Alkaloid nicht darin zu existiren.

Brucin: $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 4H^2O$.

Brucinum, Caniramin, Vomicin.

Das Brucin ist im Jahre 1819 von Pelletier und Caventou in der falschen Angusturarinde, der Rinde von *Strychnos nux vomica* entdeckt worden. Der Name „Brucin" verdankt dem Umstande seine Entstehung, dass man früher die falsche Angusturarinde als von *Brucea antidysenterica* abstammend betrachtete.

Das Brucin findet sich als ein Begleiter des Strychnins in den verschiedenen Strychnosarten vor (s. S. 934). Die Rinde von *Strychnos nux vomica* scheint neben Brucin nur sehr geringe Mengen von Strychnin zu enthalten.

Zur Darstellung des Brucins dienen gewöhnlich die Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten von der Strychnindarstellung (s. S. 934). Um das Brucin hieraus zu gewinnen, befreit man dieselben von Alkohol, dampft sie auf ein kleines Volum ein, scheidet die gelösten Basen durch Neutralisation mit Oxalsäure als oxalsaure Salze ab, presst die allmälig krystallinisch erstarrte Masse aus, trocknet sie und extrahirt sie bei möglichst niedriger Temperatur mit absolutem Alkohol. Das hierbei zurückbleibende oxalsaure Brucin wird nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und alsdann mit gebrannter Magnesia zur Trockne verdampft. Aus dem Verdampfungsrückstande extrahirt man das Brucin mittelst absoluten Alkohols und reinigt es schliesslich, nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels, durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol.

Das Brucin lässt sich auch leicht dem getrockneten Gemische von Strychnin und Brucin, welches zunächst bei der Darstellung des Strychnins (s. S. 934)

resultirt, durch Extrahiren mit kaltem absolutem Alkohol, worin das Strychnin unlöslich, das Brucin dagegen löslich ist, entziehen.

Eigenschaften. Das Brucin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in verdünntem Alkohol in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Tafeln; beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in weissen, glänzenden, federartigen Krystallen, bisweilen auch zunächst als Oel aus, welches jedoch nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das krystallisirte Brucin enthält 4 Mol. Krystallwasser, welche es zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockner Luft verliert. Im Vacuum über Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 100° C. verliert es das gesammte Krystallwasser. Das wasserhaltige Brucin schmilzt etwas über 100° C. und erstarrt, nachdem das Krystallwasser entwichen ist, beim Erkalten zu einer wachsartigen, amorphen Masse. Es löst sich in 320 Thln. kalten und 150 Thln. kochenden Wassers zu einer alkalisch reagirenden, linksdrehenden, intensiv bitter schmeckenden Flüssigkeit. Das verwitterte Salz ist in Wasser schwerer löslich als das unverwitterte. In Alkohol ist es leicht löslich (1 : 2), ebenso in Chloroform (1 : 7); in absolutem Aether ist es dagegen unlöslich. Das Brucin ist giftig; es wirkt ähnlich wie das Strychnin, jedoch in etwas schwächerem Maasse.

Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Brucin ohne Färbung. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure und starke Salpetersäure (1,3 bis 1,4 specif. Gew.) werden durch Brucin blutroth gefärbt. Die rothe Färbung, welche durch Salpetersäure allein bewirkt wird, geht allmälig in Orange und schliesslich in Gelb über. Fügt man alsdann der gelb gewordenen Flüssigkeit etwas Zinnchlorür oder etwas farbloses Schwefelammonium zu, so geht die gelbe Farbe in eine intensiv violette über. Letztere Reaction gelingt um so besser, je weniger Salpetersäure angewendet wird. Das Brucin wird durch die Einwirkung von starker Salpetersäure (specif. Gew. 1,4) unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäureanhydrid, den Zersetzungsproducten des zunächst gebildeten Methylnitrits: $CH^3.NO^2$, und der Oxalsäure, in Kakotelin: $C^{20}H^{22}(NO^2)^2N^2O^5$, übergeführt, welches aus der gelb gewordenen Flüssigkeit durch Wasser als ein orangegelber Niederschlag gefällt wird, der durch Umkrystallisation aus salzsäure- oder salpetersäurehaltigem Wasser gereinigt werden kann. Wird die allmälig gelb gewordene Lösung von 1 Thl. Brucin in 25 Thln. Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. (Kakotelinlösung) mit überschüssigem Zinnchlorür versetzt, so scheiden sich allmälig aus der dunkel violett gefärbten Flüssigkeit wohlausgebildete Krystalle (Amethystin) aus. Schwefelammonium erzeugt unter den gleichen Bedingungen ziegelrothe Nadeln, schweflige Säure violette Nadeln von unbekannter Zusammensetzung.

Leitet man in Brucinlösung Chlorgas ein, so färbt sich dieselbe gelb, allmälig roth bis blutroth und bei langer Einwirkung wieder gelb. Chlorwasser färbt Brucinlösung hellroth. Brom färbt Brucin in alkoholischer Lösung vorübergehend violett. Bei Einwirkung von Brom auf in Wasser vertheiltes Brucin oder auf Brucinlösung entsteht neben einem harzartigen Producte Brombrucin: $C^{23}H^{25}BrN^2O^4$, welches durch Ammoniak aus der Lösung abgeschieden wird. Jod verbindet sich mit Brucin in mehreren Verhältnissen; beim Fällen von alkoholischer Brucinlösung mit Jodtinctur wird Brucinsesquijodid: $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^2J^3$, als brauner, in Blättchen krystallisirender Niederschlag gebildet; beim Zusammenreiben von Jod und Brucin, sowie beim Fällen von Brucinsulfatlösung mit Jodlösung entsteht Brucinperjodid: $C^{23}H^{26}N^2O^2$, HJ, J^2, welches aus Alkohol in broncefarbenen Nadeln krystallisirt. Jodmethyl, Jodäthyl etc. vereinigen sich mit dem Brucin direct zu Jodüren von Ammoniumbasen, z. B. $C^{23}H^{26}N^2O^4.CH^3J$, $C^{23}H^{26}N^2O^4.C^2H^5J$, aus denen durch Silber-

oxyd stark alkalisch reagirende, meist nur in Lösung bekannte Ammoniumbasen abgeschieden werden. Das Brucin kennzeichnet sich hierdurch als ein tertiäres Monamin. Schwefelwasserstoff scheidet bei Luftzutritt aus alkoholischer Brucinlösung Polysulfhydrate ab, und zwar gelbe Krystalle von $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^3H^2S^6 + 6H^2O$ und rubinrothe Krystalle von $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^3(H^2S^6)^2$.

Das Brucin ist eine einsäurige Base, deren Salze durch directe Neutralisation mit den betreffenden Säuren leicht entstehen. Dieselben sind meist krystallisirbar. Aus der wässerigen, sehr bitter schmeckenden Auflösung derselben scheiden ätzende und kohlensaure Alkalien, sowie Kalk- und Magnesiamilch, ja selbst Strychnin und Morphin einen dichten, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag von Brucin ab, der sich allmälig in concentrisch gruppirte Nadeln verwandelt. Ammoniak wirkt im Ueberschusse zunächst lösend auf Brucin ein, allmälig scheidet sich jedoch letzteres aus der Lösung in Krystallen aus. Aus concentrirter Brucinsalzlösung scheidet Ammoniak bisweilen das Brucin in ölförmigem Zustande ab, allmälig erstarrt jedoch das Oel krystallinisch. Alkalibicarbonate fällen das Brucin aus sauren Lösungen erst nach dem Entweichen des Kohlensäureanhydrids.

Das Brucin findet Anwendung als empfindliches Reagens auf Salpetersäure (vergl. I. anorg. Thl., S. 234).

Erkennung des Brucins in toxicologischen Fällen. Das Brucin gehört zu den Alkaloiden, welche der Fäulniss ziemlich lange Zeit Widerstand leisten. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird das Brucin noch in folgenden Verdünnungen durch Trübungen angezeigt: Phosphomolybdänsäure 1 : 5000, Jod-Jodkalium 1 : 50000, Quecksilberjodid-Jodkalium 1 : 30000, Goldchlorid 1 : 20000, Platinchlorid 1 : 1000, Gerbsäure 1 : 2000, Kalium-Wismuthjodid 1 : 5000. Von Specialreactionen ist besonders das Verhalten des Brucins gegen Salpetersäure, sowie das Verhalten der allmälig gelb gewordenen Lösung gegen Zinnchlorür und gegen Schwefelammonium (s. oben) im höchsten Grade characteristisch. Erwärmt man eine geringe Menge einer möglichst säurefreien Lösung von Quecksilberoxydulnitrat in einem Porcellanschälchen gelinde im Wasserbade und fügt alsdann etwas wässerige Brucinlösung zu, so tritt allmälig vom Rande her eine sehr beständige Rothfärbung auf. Kaliumdichromat scheidet aus Brucinlösung erst nach einiger Zeit kleine gelbrothe Krystalle ab, welche bei der Berührung mit concentrirter Schwefelsäure sich mit braunrother Farbe lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Brucin ohne Färbung, lässt man jedoch zu dieser Lösung eine sehr geringe Menge Salpetersäure zufliessen, so zeigt sich eine blutrothe, bald in Gelb übergehende Zone. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man das Brucin in wenig verdünnter Salpetersäure löst und man alsdann die Lösung mit concentrirter Schwefelsäure schichtet. Auf diese Weise sind noch 0,02 mg Brucin nachweisbar.

Um Brucin neben Strychnin nachzuweisen (bei Vergiftung mit einer die beiden Alkaloide enthaltenden Drogue oder einem daraus dargestellten Präparate), übergiesst man das Gemisch beider Basen mit etwas concentrirter Schwefelsäure und fügt etwas Salpetersäure zu. Die Anwesenheit des Brucins macht sich alsdann durch das Eintreten der characteristischen Rothfärbung bemerkbar. Fügt man hierauf, nachdem die Rothfärbung in Gelb übergegangen ist, der Lösung ein Körnchen Kaliumdichromat zu, so tritt die für das Strychnin characteristische Blaufärbung (s. S. 936) auf.

Curarin.

Das Curarin ist der wirksame Bestandtheil des als **Curare** oder **Urari** bezeichneten Extractes der Rinde verschiedener Strychnosarten, welches bei den Indianern als Pfeilgift Verwendung findet. Zur Darstellung des Curarins versetzt man den wässerigen, filtrirten Auszug des Curare — es lösen sich etwa 75 Proc. — unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses mit Kalium-Quecksilberjodid, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn aus, presst ihn zwischen Fliesspapier, suspendirt ihn in Wasser und zerlegt ihn bei etwa 60° C. durch Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Flüssigkeit wird hierauf durch Eindampfen bei mässiger Wärme von Schwefelwasserstoff befreit, das gebildete jodwasserstoffsaure Salz durch Eintrocknen mit fein vertheiltem Bleioxyd zerlegt und die trockne Masse alsdann mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus dieser alkoholischen, zuvor genügend eingeengten Lösung wird das Curarin durch wasserfreien Aether in weissen Flocken abgeschieden, welche durch Auflösen in Chloroform und freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung in Krystalle verwandelt werden können.

Die Zusammensetzung des Curarins ist noch nicht sicher festgestellt, ebenso sind seine Eigenschaften bis jetzt nur sehr mangelhaft studirt. Es bildet farblose, vierseitige, sehr hygroskopische Prismen von stark bitterem Geschmacke und schwach alkalischer Reaction, welche sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol, weniger in Chloroform und Amylalkohol, gar nicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen. An der Luft färbt es sich bald braun und geht in eine klebrige, schmierige Masse über. Durch die allgemeinen Alkaloidreagentien wird das Curarin noch in sehr verdünnter Lösung gefällt. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Curarin intensiv roth (nach **Dragendorff** noch bei 0,00006 g), concentrirte Salpetersäure purpurroth. Wird das Curarin ähnlich wie das Strychnin (s. S. 936) mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat in Berührung gebracht, so tritt Blaufärbung ein (noch bei 0,00012 g). Salpetersäurehaltige Schwefelsäure ruft eine violette Färbung hervor. Das Curarin ist sehr giftig; es wirkt lähmend auf die Brustmuskeln ein.

Das Curare findet eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Akazgin ist ein dem Strychnin ähnliches Alkaloid, welches in der Rinde einer in Westafrika als **Akazga** bekannten, wahrscheinlich zur Familie der Loganiaceen gehörenden Pflanze enthalten ist. Dasselbe bildet eine weisse, nur schwierig krystallisirbare, bitter schmeckende, giftig wirkende Substanz, welche schwer in kaltem Wasser (1 : 13000), leicht in Alkohol von 85 Proc. (1 : 16), etwas weniger in absolutem Aether (1 : 120) löslich ist. Von Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff wird das Akazgin leicht gelöst. Gegen concentrirte Schwefelsäure und Kaliumdichromat verhält es sich ebenso wie das Strychnin (s. S. 936). Auch die physiologische Wirkung desselben ist ähnlich der des Strychnins.

Apocyneenbasen.

Conessin, Ineïn, Pseudocurarin, Oleandrin, Ditamin, Echitamin (Echitammoniumhydroxyd), Echitenin, Alstonamin, Chlorogenin, Porphyrin, Porphyrosin, Alstonidin, Geissospermin, Pereirin.

Conessin oder **Wrightin** oder **Neriin**: $C^{25}H^{22}NO$ (?), ist in der Rinde (*Cortex conessi*) und in den Samen des auf Ceylon und in Indien wachsenden Baumes *Wrightia antidysenterica s. Nerium antidysentericum* enthalten. Dasselbe bildet ein weisses, amorphes, sehr bitter schmeckendes Pulver, welches wenig in kochendem Wasser und siedendem Weingeist, kaum in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Mit Säuren bildet es amorphe Salze.

Das **Ineïn**, welches mit dem stickstofffreien **Strophantin** den wirksamen Bestandtheil des Inéepfeilgiftes bildet, ist bis jetzt nicht näher bekannt. Das Inéepfeilgift wird aus *Strophantus hispidus*, einer Apocynee gewonnen.

Als **Pseudocurarin** und als **Oleandrin** sind zwei sehr unvollkommen untersuchte Basen bezeichnet worden, welche sich in den Blättern von *Nerium Oleander* finden.

Das **Pseudocurarin** ist ein gelblicher, geschmack- und geruchloser, nicht giftig wirkender Firniss, der sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löst. Die Salze desselben sind nicht krystallisirbar. Das **Oleandrin** ist eine hellgelbe, kaum krystallinische, bitter schmeckende, giftig wirkende Substanz, welche in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Olivenöl löslich ist. Es erweicht bei 56° C., schmilzt bei 70 bis 75° C. zu einem grünlichen Oele und bräunt sich oberhalb 170° C. Das salzsaure Oleandrin ist krystallisirbar.

Alkaloide der Ditarinde.

Die Ditarinde, die Rinde von *Echites scholaris s. Alstonia scholaris*, einer auf den Philippinen etc. wachsenden, gegen das Fieber angewendeten Apocynee, enthält neben den Bitterstoffen **Echicerin**, **Echitin**, **Echiteïn** und **Echiretin** (s. dort) und einem harzartigen Stoffe, dem **Echikautschin**, geringe Mengen von Alkaloiden, welche als **Ditamin** (0,04 Proc.), **Echitamin** (0,13 Proc.) und **Echitenin** unterschieden werden.

Das **Ditamin**: $C^{16}H^{19}NO^{2}$, wird gewonnen, indem man die filtrirte, essigsaure Lösung des alkoholischen Extractes der Rinde mit Soda vermischt und alsdann mit Aether ausschüttelt. Der ätherischen Lösung wird sodann das Ditamin durch Schütteln mit verdünnter Essigsäure entzogen und endlich durch Zusatz von Ammoniak abgeschieden. Das Ditamin ist eine weisse, alkalisch reagirende, bei 75° C. schmelzende, flockige, amorphe Masse, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit röthlicher, beim Erwärmen violett-roth werdender Farbe. In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit gelber, beim Erwärmen vorübergehend dunkelgrün, dann bleibend orangeroth werdender Farbe.

Echitamin: $C^{22}H^{28}N^{2}O^{4}$ (Ditaïn), wird aus der durch Ausschütteln mit Aether von Ditamin befreiten alkalischen Flüssigkeit dargestellt, indem man in dieselbe festes Aetzkali einträgt und sie alsdann mit Chloroform ausschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende amorphe Rückstand wird alsdann durch Behandlung mit wenig concentrirter Salzsäure in das schwer lösliche, durch Umkrystallisation aus salzsäurehaltigem Wasser leicht zu reinigende Chlorhydrat verwandelt, aus letzterem die freie Base durch gesättigte Kalilauge abgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende Rückstand ist endlich in einem Gemische gleicher Theile Aceton und Wasser zu lösen und die Lösung der freiwilligen Verdunstung in einem kohlensäurefreien Raume zu überlassen. Das Echitamin scheidet sich dabei in farblosen, glasglänzenden, alkalisch reagirenden

Krystallen von der Zusammensetzung $C^{22}H^{28}N^2O^4 + 4H^2O$, aus. Die Krystalle verlieren bei 80° C. im luftverdünnten Raume 3 Mol. Wasser unter Zurücklassung von Echitammoniumhydroxyd: $C^{22}H^{28}N^2O^4 + H^2O$ oder $C^{22}H^{29}N^2O^4 . OH$. Letzteres geht bei 105° C. in das kaum noch alkalisch reagirende Echitamin: $C^{22}H^{28}N^2O^4$, über. Das Echitammoniumhydroxyd löst sich ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol. Im frisch gefällten Zustande löst es sich auch ziemlich leicht in Aether und Chloroform, nicht dagegen, wenn es Krystallform angenommen hat. Die alkoholische Lösung des Echitammoniumhydroxyds dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Concentrirte Schwefelsäure färbt es purpurroth; concentrirte Salpetersäure löst es mit purpurrother, nach einigen Minuten in Grün übergehender Farbe.

Echitenin: $C^{20}H^{27}NO^4$, ist in der Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Echitamins enthalten. Es ist ein bräunliches, amorphes, stark bitter schmeckendes Pulver.

Die Rinde von *Alstonia spectabilis* enthält neben 0,132 Proc. Ditamin 0,808 Proc. Echitammoniumhydroxyd, 0,08 Proc. Echitenin und einer weiteren, als Alstonamin bezeichneten krystallisirbaren Base.

In der Rinde von *Alstonia constricta* sind ebenfalls mehrere Alkaloide, das Chlorogenin oder Alstonin (2,0 bis 2,5 Proc.), das Porphyrin (0,1 Proc.), sowie das bisher wenig studirte Porphyrosin und Alstonidin enthalten.

Das Chlorogenin: $C^{21}H^{20}N^2O^4 + 3\frac{1}{2}H^2O$, wird aus dem schwefelsäurehaltigen Auszuge obiger Rinde durch Quecksilberchlorid in Gestalt eines amorphen Doppelsalzes abgeschieden, aus welchem es nach dem Auswaschen und Zerlegen mit Schwefelwasserstoff leicht als Chlorhydrat isolirt werden kann. Das Porphyrin wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, es kann daher aus der Mutterlauge nach Zusatz von Natriumcarbonat durch Aether extrahirt werden.

Das Chlorogenin bildet ein kaffeebraunes, amorphes, alkalisch reagirendes, bitter schmeckendes Pulver, welches wenig in Wasser und Aether, leichter in Alkohol und in Chloroform löslich ist. Die Salze des Chlorogenins sind nicht krystallisirbar.

Das Porphyrin: $C^{21}H^{25}N^3O^2$, krystallisirt aus Alkohol in dünnen, weissen, stark alkalisch reagirenden, bitter schmeckenden, bei 97° C. schmelzenden Prismen, welche leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Concentrirte Salpetersäure und concentr. Schwefelsäure lösen es mit purpurrother Farbe.

Alkaloide der Pereirorinde.

Die Rinde von *Geissospermum laeve*, einer in Brasilien heimischen, gegen das Fieber angewendeten Apocynee, enthält als wirksame Bestandtheile mehrere Alkaloide, von denen bis jetzt das Geissospermin und das Pereirin isolirt worden sind. Zur Darstellung dieser Basen wird das alkoholische Extract der Rinde, nach Entfernung des Alkohols, mit Sodalösung versetzt und mit viel Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung werden alsdann die Alkaloide durch Schütteln mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen und die essigsaure Lösung mit wenig Aether und überschüssigem Ammoniak geschüttelt. Das Geissospermin scheidet sich hierbei krystallinisch ab, wogegen das Pereirin und anscheinend noch ein anderes Alkaloid in die ätherische Lösung geht.

Das Geissospermin: $C^{19}H^{24}N^2O^2 + H^2O$, krystallisirt in weissen, alkalisch reagirenden, gegen 160° C. schmelzenden Prismen, die nahezu unlöslich in Wasser, Aether, Natronlauge und Ammoniak sind, sich aber in Alkohol

leicht lösen. Concentrirte Salpetersäure löst es mit purpurrother Farbe; concentrirte reine Schwefelsäure löst es ohne Färbung, nach wenigen Secunden tritt jedoch Blaufärbung ein. Froehde'sches Reagens (s. S. 923) löst es mit blauer Farbe.

Das Pereirin bildet weisse, amorphe, bei 124° C. schmelzende Flocken, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettrother, in concentrirter Salpetersäure mit blutrother Farbe. Die Zusammensetzung der Base ist nicht bekannt.

Quebrachobasen.

Als Quebrachobasen mögen im Nachstehenden die Alkaloide eine Erörterung finden, welche sich in der *Cortex Quebracho blanco* und *-colorado* vorfinden. Dieselben zeigen theilweise eine gewisse Aehnlichkeit mit den Strychnosbasen.

1. Die weisse Quebrachorinde ist die Rinde von *Aspidosperma Quebracho*, eines zu der Familie der Apocyneen gehörenden, in Süd-Amerika (argentinische Republik) heimischen Baumes. Die Quantität der in jener Rinde, gebunden an Gerbsäure, vorkommenden Alkaloide beträgt im Mittel 0,8 Proc.; bei jüngeren Rinden steigt sie bis auf 1,4 Proc., bei älteren fällt sie bis auf 0,3 Proc. Auch in Betreff der Qualität der Quebrachoalkaloide finden bedeutende Schwankungen statt. Während gewisse Rinden nach Hesse sechs Alkaloide, nämlich Aspidospermin, Aspidospermatin, Aspidosamin, Hypoquebrachin, Quebrachin und Quebrachamin enthalten, fehlt bei Rinden anderer Herkunft nicht selten das eine oder das andere Alkaloid.

Aspidospermin: $C^{22}H^{30}N^2O^2$.

Zur Darstellung dieser Base wird die grob zerstossene Quebrachorinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser (100 g concentrirte Schwefelsäure auf 5 l Wasser) extrahirt, die dunkelbraun gefärbten Auszüge mit Bleiacetatlösung im geringen Ueberschusse versetzt, die Flüssigkeit hierauf filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und nach dem Eindampfen mit festem Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt. Der sich ausscheidende Niederschlag wird gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit starkem Weingeist ausgekocht. Der mehr oder minder gefärbte alkoholische Auszug wird hierauf mit reiner Thierkohle einige Zeit gekocht, nach dem Filtriren der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand mit einem gleichen Volum warmen Wassers gemischt. Bei langsamem Erkalten und Verdunsten scheidet sich das Aspidospermin in Krystallen aus, welche durch wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Ligroin oder Alkohol zu reinigen sind.

Das Aspidospermin krystallisirt in farblosen, spiessigen Prismen oder feinen Nadeln von intensiv bitterem Geschmacke. Es löst sich bei 14° C. in 6000 Thln. Wasser, 48 Thln. Alkohol von 99 Proc. und 106 Thln. absoluten Aethers. Auch in Benzol und in Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Ligroin und in Petroleumäther. Die alkoholische Lösung reagirt neutral; sie lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das Aspidospermin schmilzt bei 205 bis 206° C. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird es noch in starker Verdünnung angezeigt. Kocht man eine geringe Menge davon (0,0002 g sind noch genügend) mit einigen Cubikcentimetern wässeriger Ueberchlorsäurelösung von 1,13 bis 1,14 specif. Gew., so nimmt die Flüssigkeit allmälig eine sehr bestän-

dige, fuchsinrothe Farbe an. Brucin färbt unter den gleichen Bedingungen die Flüssigkeit madeirafarbig, Strychnin röthlich gelb; die übrigen bekannteren Alkaloide zeigen keine derartige Reaction. Diese Reaction wird auch hervorgerufen, wenn man die Lösung des Alkaloids in verdünnter Schwefelsäure mit sehr geringen Mengen chlorsauren Kaliums kocht. Platinchlorid wird von Aspidospermin, namentlich auf Zusatz von Salzsäure, leicht unter Bildung eines blauen Niederschlages zersetzt. Verreibt man sehr wenig Aspidospermin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und bringt alsdann einige Körnchen Bleisuperoxyd hinzu, so färbt sich bei weiterem Reiben die Säure erst braun, später geht die Farbe in Kirschroth über. Ist das Alkaloid nicht ganz rein, so beobachtet man eine violette Färbung.

Das Aspidospermin ist eine äusserst schwache Base; es neutralisirt nicht die Säuren und wird den betreffenden Salzen zum Theil durch Aether, Chloroform und andere Lösungsmittel entzogen.

Aspidospermatin: $C^{22}H^{28}N^{2}O^{2}$, ist mit den übrigen Quebrachoalkaloiden in der Mutterlauge von der Aspidospermindarstellung enthalten. Es bildet warzenförmige Krystallaggregate, welche leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Es schmilzt bei 162° C. Es reagirt stark alkalisch und besitzt bitteren Geschmack. Gegen Ueberchlorsäure verhält es sich ebenso wie das Aspidospermin.

Aspidosamin: $C^{22}H^{28}N^{2}O^{2}$, ist eine farblose, am Licht gelb werdende, amorphe, alkalisch reagirende, bitter schmeckende Masse, welche sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Alkohol und Benzol löst. Sehr schwer löst es sich in Petroleumäther, fast gar nicht in Wasser. Es schmilzt gegen 100° C. Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Alkaloid mit bläulicher, Froehde's Reagens (s. S. 923) mit blauer Farbe auf. Ein Körnchen Kaliumdichromat bewirkt in der Lösung in concentrirter Schwefelsäure alsbald dunkelblaue Färbung. Ueberchlorsäure färbt sich damit beim Kochen fuchsinroth.

Hypoquebrachin: $C^{21}H^{26}N^{2}O^{2}$, bildet eine gelbliche, firnissartige, alkalisch reagirende, bitter schmeckende Masse, welche leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Es schmilzt gegen 80° C. Es ist eine sehr starke Pflanzenbase. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf, allmälig färbt sich die Lösung violett. Ueberchlorsäure ruft beim Kochen eine fuchsinrothe Färbung hervor.

Quebrachin: $C^{21}H^{26}N^{2}O^{3}$, krystallisirt in zarten, farblosen, am Lichte gelb werdenden, stark alkalisch reagirenden, bitter schmeckenden Nadeln, welche leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol, wenig in Aether und Ligroin, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich sind. In Chloroform ist es leicht löslich. Es ist rechtsdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst es farblos, nach einiger Zeit tritt jedoch Blaufärbung ein. Bringt man etwas Bleisuperoxyd, Molybdänsäure oder Kaliumdichromat zu der Lösung in concentrirter Schwefelsäure, so tritt sehr bald eine prächtig blaue Färbung auf. Beim Erwärmen mit Ueberchlorsäurelösung tritt nur Gelbfärbung ein. Das Quebrachin schmilzt unter Zersetzung bei 214 bis 216° C. Die Salze des Quebrachins zeichnen sich von denen der übrigen Quebrachobasen durch die Fähigkeit aus, leicht zu krystallisiren.

Quebrachamin (?) krystallisirt in farblosen, atlasglänzenden, alkalisch reagirenden, bei 142° C. schmelzenden Blättern, welche sich leicht in Alkohol, Chloroform und Aether, sehr wenig in Wasser lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit bläulicher, allmälig nachdunkelnder Farbe, Molybdänsäure und Kaliumdichromat enthaltende Schwefelsäure mit dunkel violetter Farbe.

Beim Kochen mit Ueberchlorsäure tritt zunächst eine gelbe, allmälig gelblichroth werdende Färbung auf. Das Quebrachamin kommt nur in einzelnen Quebrachorinden vor.

2. Die rothe Quebrachorinde — *Quebracho colorado* — ist die Rinde von *Loxopterygium Lorentzii*, eines in dem nördlichen Theile der argentinischen Republik heimischen Baumes aus der Familie der Terebinthaceen. Diese Rinde enthält beträchtliche Mengen einer eigenthümlichen Gerbsäure, der Quebrachogerbsäure, jedoch nur sehr geringe Mengen von Alkaloiden, Loxopterygin etc.

Das Loxopterygin: $C^{26}H^{34}N^2O^2$ (?), bildet weisse, amorphe, stark alkalisch reagirende, bitter schmeckende, bei 87° C. schmelzende Flocken, welche sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, wenig in kaltem Wasser lösen. Concentrirte Salpetersäure löst es mit blutrother, concentrirte Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die jedoch auf Zusatz von wenig Molybdänsäure erst in Violett, dann in Blau, auf Zusatz von Kaliumdichromat in Violett übergeht. Beim Kochen mit Ueberchlorsäure tritt eine braunrothe Färbung ein.

Mit den Quebrachobasen nahe verwandt sind die früher zu den Chinabasen gezählten Alkaloide Paytin und Paytamin, welche sich in der Rinde einer besonderen Aspidospermaspecies finden.

Das Paytin: $C^{21}H^{24}N^2O + H^2O$, bildet schöne, farblose, bei 156° C. schmelzende, alkalisch reagirende, bitter schmeckende Krystalle, welche wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Chloroform löslich sind. Mit verdünnten Säuren verbindet es sich zu salzartigen Verbindungen. Platinchlorid liefert in der Lösung des salzsauren Paytins einen dunkelgelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit braunrother Farbe in Salzsäure löst; die Lösung nimmt jedoch bald eine blaue Farbe an, während sich gleichzeitig ein indigblauer Niederschlag abscheidet. Goldchlorid verursacht in der Lösung des salzsauren Paytins eine purpurrothe Fällung und Färbung, während Chlorkalklösung bei vorsichtigem Zusatz zunächst eine dunkelrothe, dann eine blaue Färbung hervorruft. Concentrirte Schwefelsäure löst das Paytin farblos auf, ebenso auch concentrirte Salpetersäure; letztere Lösung wird jedoch bald granatroth und endlich gelb gefärbt. Beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung tritt eine fuchsinrothe Färbung auf.

Das Paytamin: $C^{21}H^{24}N^2O$, welches neben dem Paytin als amorphe Masse vorkommt, entsteht aus dem Paytin durch moleculare Umlagerung.

Colchicaceenbasen.

Aus Pflanzen der Familie der Colchicaceen sind bis jetzt folgende Alkaloide isolirt worden: Colchicin, Veratrin, Veratridin, Sabadillin, Sabatrin, Jervin, Veratralbin, Pseudojervin und Rubijervin.

1. Colchicin: $C^{17}H^{23}NO^6$.

Das Colchicin ist zuerst von Pelletier und Caventou (im Jahre 1820) dargestellt und für identisch mit Veratrin gehalten worden; erst Geiger und Hesse wiesen im Jahre 1838 die Eigenthümlichkeit desselben nach. Seine Zusammensetzung suchte besonders Hübler ($C^{17}H^{19}NO^5$) und in der jüngsten Zeit Hertel ($C^{17}H^{23}NO^6$) zu ermitteln.

Das Colchicin findet sich in allen Theilen der Herbstzeitlose, *Colchicum autumnale*, und wie es scheint auch anderer Colchicumarten vor. Am reichlichsten ist es in dem reifen Samen (0,2 bis 0,4 Proc.) und in den Zwiebelknollen (0,08 bis 0,2 Proc.) enthalten, in geringerer Menge kommt es in den frischen Blüthen (0,01 bis 0,02 Proc.) und in den frischen Blättern (0,003 Proc.) vor.

Zur Darstellung des Colchicins extrahirt man die unzerkleinerten Samen wiederholt mit warmem Alkohol von 85 Proc. (am geeignetsten in einem Verdrängungsapparate), versetzt die mit einander gemischten Auszüge mit gebrannter Magnesia und verdunstet sie nach der Filtration bei mässiger Wärme bis zur dünnen Extractconsistenz. Der Verdunstungsrückstand wird hierauf zur Abscheidung des beigemengten fetten Oeles stark mit Wasser verdünnt, die erzielte Lösung filtrirt und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen des Colchicins in Chloroform werden durch Abdestilliren von Chloroform befreit, der Rückstand bei mässiger Wärme ausgetrocknet, hierauf von Neuem in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung abermals mit Chloroform ausgeschüttelt. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis der nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende Rückstand sich vollständig klar in Wasser löst. Auch die Fällbarkeit des Colchicins durch Gerbsäure wird zur Reinigung desselben verwendet; zu diesem Zwecke scheidet man das Colchicin aus wässeriger Lösung durch fractionirte Fällung mit reiner Gerbsäure ab, wobei die ersten und die letzten Antheile des Niederschlags als weniger rein gesondert werden, zerlegt den gut ausgewaschenen Gerbsäureniederschlag mit geschlämmtem Bleioxyd und extrahirt endlich die Masse mit Alkohol.

Eigenschaften. Das Colchicin bildet eine gelblich-weisse oder gelbe, gummiartige, amorphe Masse, welche nicht krystallisirt erhalten werden kann. Dasselbe ist optisch inactiv, besitzt sehr schwach alkalische Reaction und sehr schwach basische Eigenschaften. Sein Geschmack ist ein anhaltend bitterer, seine Wirkung eine entschieden drastisch-giftige. Es schmilzt bei 145° C.; beim Erkalten erstarrt es zu einer spröden, glasartigen Masse. In Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich; Aether löst nur wenig, Petroleumäther fast gar nichts davon auf. Die Lösungen des Colchicins sind mehr oder minder intensiv gelb gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Colchicin mit intensiv gelber Farbe. Concentrirte Salpetersäure (specif. Gew. 1,4) färbt dasselbe intensiv violett, die Färbung geht jedoch bald in Rothbraun und schliesslich in Gelb über. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,5 ruft eine blau-violette bis indigblaue Färbung hervor. In verdünnter Salpetersäure (specif. Gew. 1,18) löst es sich mit gelber Farbe auf, lässt man jedoch in diese, in einem Porcellanschälchen vertheilte gelbe Lösung vom Rande des Schälchens aus concentrirte Schwefelsäure fliessen, so beobachtet man um die Säure herum eine vorübergehende violette Färbung. Verdünnt man die allmälig rothbraun gewordene Lösung des Colchicins in concentrirter Salpetersäure mit Wasser und macht alsdann die gelbe Lösung mit Kalilauge alkalisch, so nimmt dieselbe eine schön orangegelbe bis orangerothe Färbung an. Chlorwasser verursacht in der wässerigen Lösung des Colchicins einen gelben Niederschlag, welcher sich in Ammoniak mit orangegelber Farbe auflöst.

Durch verdünnte Mineralsäuren wird das Colchicin langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen unter Abspaltung von Wasser in Colchiceïn: $C^{17}H^{21}NO^{6}$, verwandelt. Die gleiche Zersetzung, jedoch unter Abscheidung von beträchtlichen Mengen eines braunen Harzes, erleidet das Colchicin auch

beim Erhitzen mit Barytwasser. Concentrirte Kalilauge verharzt das Colchicin, namentlich in der Wärme, vollständig.

Das Colchiceïn: $C^{17}H^{21}NO^{5} + 2H^{2}O$, bildet glänzende Blättchen oder zu Warzen vereinigte Nadeln, welche weniger bitter schmecken als das Colchicin. Es löst sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser; in Alkohol und in Chloroform ist es leicht, in Aether dagegen schwer löslich. Es schmilzt bei 155° C. Das Colchiceïn besitzt schwach saure Eigenschaften. Durch Erwärmen mit Wasser kann dasselbe wieder in Colchicin übergeführt werden. Gegen Agentien, namentlich gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich das Colchiceïn dem Colchicin sehr ähnlich.

Im feuchten und im gelösten Zustande, namentlich unter dem Einflusse von Luft und Licht, erleidet das Colchicin allmälig, unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser und Bildung von harzartigen, als Colchicoresin und β-Colchicoresin bezeichneten Stoffen, eine Zersetzung. Concentrirte Salpetersäure wird auch durch letztere Verbindungen violett-blau gefärbt.

Nachweis des Colchicins in toxicologischen Fällen. Für den forensisch-chemischen Nachweis des Colchicins ist es von Wichtigkeit, dass dasselbe, abweichend von der überwiegenden Mehrzahl der Alkaloide, schon der sauren Lösung durch Schütteln mit Aether, besser noch mit Chloroform oder Benzol, nicht dagegen durch Petroleumäther entzogen wird. Die Reinigung des nach dem freiwilligen Verdunsten jener Lösungsmittel zurückbleibenden Colchicins kann leicht in der Weise bewirkt werden, dass man den Verdunstungsrückstand in Wasser löst, das Colchicin durch Gerbsäure fällt, den Niederschlag nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen durch feuchtes Bleioxyd zersetzt und die Masse alsdann mit Alkohol oder mit Aether oder Chloroform von Neuem extrahirt. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich besonders Gerbsäure, Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Wismuthjodid und Goldchlorid durch Empfindlichkeit aus; Platinchlorid, Pikrinsäure, Kalium-Cadmiumjodid und Kalium-Quecksilberjodid rufen erst in concentrirteren Colchicinlösungen Fällungen hervor. Besonders charakteristisch für das Colchicin ist sein Verhalten gegen Salpetersäure vom specif. Gew. 1,4 bis 1,5 (s. oben); die hierbei auftretende violett-blaue Färbung zeigt sich besonders schön (noch bei $1/_5$ mg), wenn man einen Tropfen Salpetersäure vom Rande eines Porcellanschälchens auf den darauf befindlichen Verdunstungsrückstand von gereinigtem Colchicin auffliessen lässt. Auch die Löslichkeit in Wasser und das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure (s. oben) sind für das Colchicin charakteristisch.

Im normalen Biere ist ein Körper enthalten, welcher insofern eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Colchicin hat, als er dem zur Extractconsistenz eingedampften Biere unter den gleichen Bedingungen wie das Colchicin durch Aether etc. entzogen wird und seine Lösung auch durch Gerbsäure, Jod-Jodkalium, Goldchlorid, Phosphomolybdänsäure und Quecksilberjodid-Jodkalium gefällt wird. Dieser alkaloidartige Stoff ist jedoch nicht giftig und liefert mit concentrirter Salpetersäure nur eine rosenrothe, dagegen keine violettblaue Färbung.

Alkaloide des Sabadillsamens.

Von den Alkaloiden, welche in dem Sabadillsamen enthalten sind, sind bis jetzt nur das krystallisirte Veratrin (Cevadin) und das damit isomere Veratridin (wasserlösliche Veratrin), aus deren innigem Gemische das officinelle Veratrin besteht, näher studirt worden. Die Kenntniss der übrigen, in den Sabadillsamen enthaltenen, meist amorphen Basen, wie des Sabadillins und des Sabatrins, ist bisher eine sehr lückenhafte.

Officinelles Veratrin.

Geschichtliches. Das Veratrin ist im Jahre 1818 von Meissner im Sabadillsamen entdeckt worden. Unabhängig davon isolirten Pelletier und Caventou im darauf folgenden Jahre dasselbe Alkaloid, und zwar sowohl aus dem Sabadillsamen, als auch aus der weissen Niesswurz. Näher untersucht wurde das Veratrin besonders von Merk, Weigelin, Schmidt und Köppen, Wright und Luff, und von Bosetti.

Vorkommen. Das officinelle Veratrin, gewöhnlich schlechtweg „Veratrin" genannt, findet sich in einer Menge von etwa 1 Proc. in dem Sabadillsamen, den Samen von *Sabadilla officinalis s. Veratrum officinale s. Asagraea officinalis*. Geringe Mengen dieses Alkaloids scheinen auch in den Rhizomen von *Veratrum album* und *V. viride* vorhanden zu sein.

Darstellung. Zur Gewinnung des Veratrins dient ausschliesslich der zerkleinerte, von den Hülsen befreite Sabadillsamen. Zur Darstellung desselben kocht man die Sabadillsamen wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, colirt heiss die einzelnen Auszüge, dampft sie soweit ein, dass ihr Gewicht dem des angewendeten Samens entspricht, lässt alsdann absetzen, filtrirt und versetzt sie bei Siedehitze mit Ammoniak im Ueberschusse. Die abgeschiedene braune, harzartige Masse ist hierauf zu sammeln, mit heissem Wasser so lange auszuwaschen, bis das ablaufende Waschwasser ungefärbt erscheint und alsdann zu trocknen. Zur Trennung des eigentlichen Veratrins von beigemengtem Harz etc. behandelt man das braune, trockne Rohveratrin so oft mit Aether, als noch etwas davon in Lösung geht, befreit sodann diese Lösungen durch Destillation vollständig von Aether, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure und fällt die filtrirte Lösung von Neuem in der Siedehitze durch überschüssiges Ammoniak. Zur weiteren Reinigung des als gelblich-weisse, zusammengeballte Masse ausgeschiedenen Veratrins wird dasselbe mehrere Male mit Wasser ausgekocht, dann gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, von Neuem in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung in der Siedehitze abermals durch Ammoniak abgeschieden. Erscheint das auf diese Weise gewonnene Veratrin noch nicht vollkommen weiss, so löse man es nach dem Trocknen abermals in Aether und behandle es von Neuem in der oben angegebenen Weise.

Die Darstellung des Veratrins lässt sich auch vortheilhaft in der Weise bewirken, dass man die zerkleinerten Sabadillsamen nach Zusatz von etwas Calciumhydroxyd wiederholt mit Alkohol bei mässiger Wärme extrahirt, die erzielten Auszüge durch Destillation von Alkohol befreit, den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt, die erhaltene Lösung nach vollständiger Klärung durch Filtration von dem ausgeschiedenen Fett und Harz trennt, letzteres durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit etwas Aether oder Petroleumäther vollständig daraus entfernt und endlich in der Siedehitze durch Ammoniak das Veratrin abscheidet. Das auf diese Weise gewonnene Veratrin ist alsdann, wie oben erörtert, durch Behandlung mit Aether etc. zu reinigen. Bei der Abscheidung des Veratrins durch Ammoniak, besonders des zuvor genügend gereinigten, ist es vortheilhaft, die Fällung fractionirt vorzunehmen und hierbei die zunächst ausgeschiedene, gewöhnlich noch etwas gefärbte Base von der Hauptmenge derselben zu trennen.

Eigenschaften. Das reine officinelle Veratrin ist ein weisses, geruchloses, sehr giftig wirkendes, amorphes, nur unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinendes Pulver, dessen Staub heftig zum Niessen reizt. An kaltes und siedendes Wasser giebt dasselbe nur wenig ab, immerhin jedoch so viel, um dem Filtrate eine schwach alkalische Reaction und einen brennend-scharfen Geschmack zu verleihen. Im frisch gefällten, fein vertheilten Zustande ist das Veratrin bei weitem reichlicher in kaltem Wasser löslich, als nach dem Trocknen. Erwärmt man eine derartige kaltgesättigte Lösung gelinde, so tritt eine Trübung ein, die jedoch beim Erkalten der Flüssigkeit wieder verschwindet, wird die Lösung aber längere Zeit auf 100° erhitzt, so scheidet sich ein Niederschlag aus, welcher in der Kälte nicht wieder verschwindet. Auf diesem Verhalten des Veratrins beruht die Erscheinung, dass dasselbe durch Ammoniak etc. aus seinen Lösungen in verdünnten Säuren nur bei Siedehitze, nicht dagegen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig abgeschieden wird. In Alkohol (1 : 4) und in Chloroform (1 : 2) ist das Veratrin leicht löslich, weniger leicht, jedoch vollständig auch in Aether (1 : 10), Amylalkohol und Benzol. Diese Lösungen reagiren stark alkalisch. Das Veratrin schmilzt bei 150 bis 155° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche zu einer durchscheinenden, harzartigen Masse erstarrt.

Wird das Veratrin mit etwa der 100 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure verrieben, so färbt sich letztere zunächst gelb, allmälig geht die Färbung in Orange, dann in Roth und endlich in ein intensives Kirschroth über. Die Lösung des Veratrins in concentrirter Schwefelsäure zeigt anfänglich eine grüngelbe Fluorescenz. Durch das Froehde'sche Reagens (s. S. 923) werden die gleichen Farbenerscheinungen, nur etwas schneller, hervorgerufen wie durch concentrirte Schwefelsäure. Aehnlich wirkt auch Erdmann'sches Reagens (s. S. 923). Bestreut man die in dünner Schicht in einem Porcellanschälchen ausgebreitete gelbe Lösung des Veratrins in concentrirter Schwefelsäure mit einer geringen Menge gepulverten Zuckers, so tritt allmälig eine grüne und zuletzt eine intensiv blaue Färbung auf, die etwa nach einer Stunde zu verblassen beginnt.

Diese höchst charakteristische und empfindliche Reaction gelingt noch besser, wenn man das Alkaloid mit etwa der sechsfachen Menge Rohrzucker innig mischt und alsdann das Gemenge mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure verreibt. Die anfänglich gelblich gefärbte Mischung nimmt nach einiger Zeit vom Rande her eine grasgrüne und endlich eine rein blaue Farbe an. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Veratrin nur gelb gefärbt. Erwärmt man dagegen eine geringe Menge desselben einige Zeit mit 1 bis 2 ccm rauchender Salzsäure, so erhält man eine schön kirschroth gefärbte, sich wochenlang unverändert haltende Lösung (noch mit 0,2 mg).

Das reine officinelle Veratrin besteht aus einem sehr innigen Gemische, von dem Aeusseren nach amorpher Beschaffenheit, zweier isomerer Alkaloide der Formel $C^{32}H^{49}NO^9$, von denen das eine krystallisirbar und in Wasser so gut wie unlöslich — krystallisirtes Veratrin (Cevadin) —, das andere nicht krystallisirbar, dagegen in Wasser löslich ist — Veratridin (wasserlösliches Veratrin) —. Verhältnissmässig kleine Mengen des ersteren Alkaloides reichen hin, um das andere in Wasser unlöslich zu machen, andererseits genügen geringe Mengen des letzteren, um ersteres an der Krystallisation zu hindern. Daher gelingt es weder die krystallisirbare Base durch directe Umkrystallisation des officinellen Veratrins aus Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel zu isoliren, noch das wasserlösliche Alkaloid durch einfaches Ausziehen mit Wasser daraus zu gewinnen.

Zur Darstellung von krystallisirtem Veratrin: $C^{32}H^{49}NO^9$ (Cevadin), löst man das officinelle (in Aether vollkommen lösliche) Veratrin in einem Becherglase in starkem Alkohol auf, erwärmt die Lösung auf 60 bis 70° C., fügt unter Umrühren soviel warmen Wassers zu, bis sich in der Flüssigkeit eine dauernde Trübung zeigt, beseitigt letztere sodann durch Zusatz von wenig Alkohol wieder und lässt alsdann die Lösung bei 60 bis 70° C. langsam verdunsten. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich beträchtliche Mengen eines weissen Krystallmehles aus, welches man sammelt, absaugt, mit wenig verdünntem Alkohol nachwäscht und aus heissem Alkohol schliesslich umkrystallisirt. Die von dem Krystallmehle getrennte Flüssigkeit wird hierauf zur Erzielung einer weiteren Krystallabscheidung noch heiss mit etwas Alkohol bis zur vollkommenen Klärung versetzt und abermals langsam bei etwa 60 bis 70° C. verdunstet. Durch öfteres Wiederholen dieser Operationen gelingt es etwa $^1/_3$ vom angewendeten Veratrin in Krystalle zu verwandeln. Dampft man die Lösung des officinellen Veratrins in verdünntem Alkohol, nachdem keine Abscheidung von krystallisirter Base mehr stattfindet, bei 60 bis 70° C. soweit ein, bis ein Geruch nach Alkohol nicht mehr wahrzunehmen ist, so scheidet sich eine beträchtliche Menge einer harzartigen Masse aus, welche in ihrer Zusammensetzung der des angewendeten officinellen Veratrins entspricht, nur ist das Mengenverhältniss der darin enthaltenen Basen ein etwas anderes als in letzterem. Die über jenem harzartigen Producte befindliche wässerige Flüssigkeit enthält das Veratridin (wasserlösliche Veratrin) in Lösung und kann letzteres daraus durch rasches Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure gewonnen werden.

Das krystallisirte Veratrin: $C^{32}H^{49}NO^9$ (Cevadin), bildet farblose, durchsichtige, concentrisch gruppirte, bei 205° C. schmelzende Nadeln,

welche leicht in kochendem, schwerer in kaltem Alkohol löslich sind. Die anfänglich vollständig durchsichtigen Krystalle werden beim Aufbewahren trübe und undurchsichtig. In seinen Reactionen verhält sich das krystallisirte Veratrin ebenso wie das officinelle.

Die einfachen Salze des krystallisirten Veratrins sind nicht krystallisirbar. Sein Golddoppelsalz: $C^{32}H^{49}NO^9$, HCl + $AuCl^3$, scheidet sich aus heissem Alkohol in schön gelben nadelförmigen Krystallen aus.

Durch Kochen mit einer gesättigten Lösung von Baryumhydroxyd in verdünntem Alkohol wird das krystallisirte Veratrin in Angelicasäure: $C^5H^8O^2$, und in Cevidin: $C^{27}H^{45}NO^9$ (Cevin), gespalten:

$$C^{32}H^{49}NO^9 + 2H^2O = C^5H^8O^2 + C^{27}H^{45}NO^9.$$

Das Cevidin: $C^{27}H^{45}NO^9$, bildet eine amorphe, gelblich-weisse, bei 182 bis 185° C. schmelzende, alkalisch reagirende Masse, deren Staub nicht zum Niessen reizt. In Wasser, Alkohol, Amylalkohol und Chloroform ist es leicht löslich, weniger leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Gegen concentrirte Schwefelsäure, Froehde's Reagens und concentrirte Salzsäure verhält es sich ebenso wie das officinelle Veratrin, dagegen liefert es mit Zucker und Schwefelsäure nur eine röthlich-braune Färbung.

Das Veratridin: $C^{32}H^{49}NO^9$ (wasserlösliche Veratrin), bildet eine amorphe, gelblich-weisse, bei 150 bis 155° C. schmelzende Masse, welche sich in etwa 33 Thln. Wasser löst, in Aether aber schwer löslich ist. Der Staub desselben reizt stark zum Niessen. Gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure und gegen Froehde'sches Reagens verhält es sich ebenso wie das officinelle Veratrin, mit Schwefelsäure und Zucker liefert es jedoch nur eine röthlich-braune Färbung. Bei längerer Berührung mit Wasser oder beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung auf 100° C. geht das Veratridin in veratrumsaures Veratroin: $C^{55}H^{92}N^2O^{16}$, $C^9H^{10}O^4$ + $2H^2O$, über:

$$2C^{32}H^{49}NO^9 + 4H^2O = [C^{55}H^{92}N^2O^{16}, C^9H^{10}O^4 + 2H^2O].$$

Das Veratroin: $C^{55}H^{92}N^2O^{16}$, ist eine gelblich-weisse, bei 143 bis 148° C. schmelzende, amorphe Masse, deren Staub heftig zum Niessen und Husten reizt. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther. Gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure und gegen Froehde'sches Reagens verhält es sich ebenso wie das officinelle Veratrin; auch mit Zucker und Schwefelsäure ruft es ebenso wie jenes eine Blaufärbung hervor.

Das officinelle Veratrin löst sich leicht in verdünnten Säuren auf; letztere werden hierbei vollständig neutralisirt unter Bildung von Salzen, welche jedoch ebenso wenig krystallisirbar sind wie die des krystallisirten Veratrins (Cevadins). Beim Verdunsten ihrer Lösungen bleiben sie als durchscheinende, harzartige, in Wasser leicht lösliche, bitter und zugleich scharf schmeckende Massen zurück.

Das schwefelsaure Veratrin: $(C^{32}H^{49}NO^9)^2H^2SO^4$, und das salzsaure Veratrin: $C^{32}H^{49}NO^9$, HCl, bereitet durch Neutralisation von verdünnter Schwefelsäure, bezüglich Salzsäure mit gepulvertem

officinellen Veratrin und Verdunstenlassen der Lösungen über Schwefelsäure, bilden amorphe, leicht zerreibliche Massen, welche wegen ihrer Löslichkeit in Wasser eine Anwendung in der Thierarzneikunde finden.

Das officinelle Veratrin findet als äusserliches Arzneimittel Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des officinellen Veratrins ergiebt sich durch die rein weisse Farbe desselben, sowie durch seine vollkommene Löslichkeit in Alkohol (1 : 4), Aether (1 : 10), Chloroform (1 : 2) und in verdünnten Säuren. An kochendes Wasser gebe es nur sehr wenig ab. Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrenne es ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Seine alkoholische Lösung werde durch Platinchlorid nicht gefällt.

Bei dem Nachweise des Veratrins in toxicologischen Fällen handelt es sich nur um die Constatirung der An- und Abwesenheit des officinellen Alkaloids. Es ist hierbei zu beachten, dass das Veratrin auch aus schwach sauren Lösungen von Aether und Benzol in sehr geringer, von Amylalkohol und Chloroform sogar in beachtenswerther Menge aufgenommen wird. Die wässerige Lösung des Veratrins in schwefelsäurehaltigem Wasser (0,5 ccm) wird in einer Verdünnung von 1 : 5000 noch durch Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Gerbsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium sehr deutlich, durch Phosphowolframsäure und Wismuthjodid-Jodkalium nur schwach getrübt. Goldchlorid und Pikrinsäure zeigen unter den gleichen Bedingungen nur noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 das Veratrin an. Zur speciellen Charakterisirung des Veratrins dient sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure, Froehde'sches Reagens und gegen Schwefelsäure und Zucker (s. oben).

Die von Couerbe und von Wright und Luff als *Veratrin* bezeichnete amorphe Base des Sabadillsamens ($C^{37}H^{53}NO^{11}$ [?]), welche ein krystallisirbares Sulfat und Hydrochlorat liefern und bei dem Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Veratrumsäure und eine neue Base, das Verin: $C^{28}H^{45}NO^{8}$, gespalten werden soll, ist vielleicht identisch mit dem im Vorstehenden beschriebenen Veratridin (wasserlöslichen Veratrin).

Sabadillin: $C^{21}H^{35}NO^{7}$ (?), ist nach Weigelin neben dem krystallisirten Veratrin und dem Veratridin in dem Sabadillsamen enthalten. Da dieses Alkaloid in Aether kaum löslich ist, so bleibt es bei der Behandlung des Rohveratrins mit diesem Lösungsmittel (s. S. 952) ungelöst zurück und kann aus dem Rückstande durch Umkrystallisation aus siedendem Benzol im reinen Zustande isolirt werden. Das Sabadillin scheidet sich aus Benzol in farblosen, nadel- oder tafelförmigen, bei 200° C. schmelzenden Krystallen aus, welche sich in 150 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol, in Spuren aber nur in Aether lösen. Gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure und Froehde'sches Reagens verhält sich das Sabadillin ebenso wie das officinelle Veratrin, dagegen liefert es mit Schwefelsäure und Zucker keine Grün- oder Blaufärbung, sondern nur Roth- oder Rothviolettfärbung. Mit dem Sabadillin zeigt das von Wright und Luff als amorphe Base des Sabadillsamens beschriebene Cevadillin: $C^{34}H^{53}NO^{8}$ (?), eine gewisse Aehnlichkeit.

Sabatrin: $C^{26}H^{45}NO^{9}$ (?), welches nach Weigelin ebenfalls in dem Sabadillsamen enthalten ist, unterscheidet sich von dem officinellen Veratrin durch seine Löslichkeit in kaltem Wasser (1 : 40), von dem Sabadillin durch seine Löslichkeit in Aether. Bei der Darstellung des officinellen Veratrins verbleibt es in den ammoniakalischen Mutterlaugen (s. S. 952). Das Sabatrin bildet eine

mehr oder minder gefärbte, harzartige Masse, welche in Chloroform, Benzol, Alkohol, Amylalkohol und Petroleumäther löslich ist. Gegen Agentien verhält es sich wie das Sabadillin.

Alkaloide der Niesswurzel.

Die Rhizome der verschiedenen Niesswurzelarten enthalten ebenfalls eine Anzahl von Alkaloiden, von denen bisher das Jervin, das Veratralbin, das Pseudojervin und das Rubijervin isolirt worden sind.

Jervin: $C^{26}H^{37}NO^3 + 2H^2O$, ist neben anderen Alkaloiden in den Rhizomen von *Veratrum album* (0,13 Proc.), *V. viride* (0,02 Proc.) und *V. Lobelianum* enthalten. Zur Darstellung des Jervins etc. extrahirt man die zerkleinerten Rhizome von *Veratrum album* mit Alkohol, der mit Weinsäure angesäuert ist, befreit den erhaltenen Auszug durch Destillation von Alkohol und durch Zusatz von Wasser von beigemengtem Harz, und unterwirft alsdann die filtrirte Lösung mit Sodalösung einer fractionirten Fällung. Die Fraction I enthält im Wesentlichen Pseudojervin: $C^{29}H^{43}NO^7$, die Fraction II und III ein Gemenge von Jervin und Rubijervin: $C^{26}H^{43}NO^2$, und Fraction IV fast nur das amorphe Veratralbin: $C^{28}H^{43}NO^5$. Zur Isolirung des Jervins krystallisirt man die Fractionen II, bezüglich III zunächst wiederholt aus siedendem Aether um, führt alsdann die Base in das schwer lösliche Sulfat über — Rubijervinsulfat bleibt in den Mutterlaugen — und scheidet hieraus schliesslich die freie Base durch Kochen mit Natriumcarbonat und Alkohol ab.

Das Jervin bildet lockere, weisse, bei 237° C. schmelzende, 2 Mol. Wasser enthaltende Krystalle, welche kaum in Wasser, schwer in Aether und in Benzol, leicht in Chloroform und in siedendem Alkohol löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe zunächst gelb, allmälig braun und schliesslich grünlichbraun; auf Zusatz von Rohrzucker tritt eine Blaufärbung ein. Von den Salzen des Jervins sind das essigsaure und phosphorsaure in Wasser leicht löslich, das salzsaure, salpetersaure und schwefelsaure dagegen schwer löslich. Das Golddoppelsalz, $C^{26}H^{37}NO^3, HCl + AuCl^3$, ist nur krystallinisch.

Das Rubijervin: $C^{26}H^{43}NO^2$, bildet farblose, wasserfreie Krystalle. Sein Sulfat ist in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst die freie Base mit gelber, allmälig in Braungelb und schliesslich in Braunroth übergehender Farbe.

Das Pseudojervin: $C^{29}H^{43}NO^7$, ist von den krystallisirbaren Basen des *Veratrum album* in Aether am schwersten löslich. Es schmilzt bei 293° C. Sein Sulfat ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Das Rhizom von *Veratrum viride* enthält dieselben Alkaloide wie das von *V. album*, jedoch in geringerer Menge. In beiden Veratrumarten scheinen sich auch geringe Mengen von Veratrin und von einer meist amorphen Base, Veratroidin (?), vorzufinden.

Aconitumbasen.

Die wirksamen Bestandtheile der verschiedenen Aconitumarten bestehen aus Gemischen mehrerer Alkaloide, deren Natur und Mengenverhältnisse sowohl von der Art der betreffenden Pflanze, als auch von den Wachsthumsverhältnissen derselben wesentlich beeinflusst werden,

1. Alkaloide aus *Aconitum Napellus.*

Die Hauptmenge der Basen, welche in den Wurzeln von *Aconitum Napellus* enthalten ist, bildet ein krystallisirbares Alkaloid, das Aconitin: $C^{33}H^{43}NO^{12}$, dem geringe, und zwar wechselnde Mengen von krystallisirbarem Pseudoaconitin: $C^{36}H^{49}NO^{12}$, amorphem Pikroaconitin: $C^{31}H^{45}NO^{10}$, und vielleicht auch von amorphem Napellin beigemischt sind.

Aconitin: $C^{33}H^{43}NO^{12}$.

(C : 61,39; H : 6,67; N : 2,17; O : 29,77.)

Aconitinum.

Geschichtliches. Das Aconitin ist im unreinen Zustande zuerst von Geiger und Hesse im Jahre 1838 aus dem Kraute von *Aconitum Napellus* dargestellt. Im krystallisirten Zustande bereiteten dasselbe Groves (1862) und später Duquesnel (1871). In chemischer Reinheit ist es erst in der jüngsten Zeit (1876) von Wright isolirt und durch obige Formel charakterisirt worden.

Vorkommen. Das Aconitin findet sich gebunden an Aconitsäure, neben anderen Basen (s. oben) besonders in dem Kraute und in den Knollen (0,036 Proc.)*) von *Aconitum Napellus.* In geringerer Menge kommt dasselbe auch vor in den Knollen von *Aconitum ferox*, *A. Stoerkeanum*, *A. variegatum*, *A. Anthora*, *A. paniculatum*, *A. Lycoctonum* und verwandten Aconitumarten.

Darstellung. Behufs Gewinnung von reinem Aconitin extrahirt man fein gepulverte Aconitknollen bei mässiger Wärme zwei- bis dreimal mit Alkohol von 90 bis 91 Proc., welcher mit Weinsäure angesäuert ist, befreit alsdann die mit einander gemischten Auszüge, nach der Filtration, bei gelindester Wärme, durch Destillation von Alkohol und fügt hierauf zu dem Destillationsrückstande soviel Wasser hinzu, als erforderlich ist, um das beigemengte Harz und Fett vollständig abzuscheiden. Nachdem sich die saure Flüssigkeit durch mehrtägiges Stehen geklärt hat, wird dieselbe filtrirt und hierauf mit Petroleumäther so oft ausgeschüttelt, als letzterer sich durch Aufnahme von Harz etc. noch gelb färbt. Aus der auf diese Weise gereinigten Flüssigkeit scheidet man alsdann durch Zusatz von Natriumcarbonat das Aconitin ab, sammelt dasselbe, wäscht es aus und löst es in Aether auf. Zur weiteren Reinigung entzieht man hierauf der ätherischen Lösung das Alkaloid durch Schütteln mit sehr

*) Die älteren Ausbeuteangaben „getrocknete Blätter, je nach dem Stadium der Entwickelung: 0,2 bis 1,1 Proc.; trockne Knollen: 1,0 bis 1,5 Proc.; trockne Samen: 0,5 Proc." beziehen sich auf die Menge der Gesammtalkaloide, bezüglich auf unreines Aconitin.

verdünnter wässeriger Weinsäurelösung, scheidet es aus letzterer wieder durch Natriumcarbonat ab, löst es von Neuem in Aether und überlässt die ätherische Lösung endlich durch freiwillige Verdunstung der Krystallisation. Die hierbei sich ausscheidenden Krystalle sind jedoch noch kein reines Aconitin; es haftet denselben immer noch eine geringe Menge von amorphen Beimengungen an, die auch durch wiederholte Umkrystallisation aus Aether nicht zu entfernen sind. Die vollständige Reinigung gelingt am besten, wenn man die annähernd durch Umkrystallisation aus Aether gereinigte Base in ein Salz, vielleicht das bromwasserstoffsaure, überführt, dieses durch Umkrystallisation reinigt und endlich daraus die freie Base von Neuem wieder abscheidet.

Eigenschaften. Das reine Aconitin bildet farblose, tafelförmige, bei 184° C. schmelzende Krystalle, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroleumäther sind. Die Auflösungen zeigen alkalische Reaktion und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Die wässerige Lösung des Aconitins zeigt einen äusserst scharfen, anhaltend brennenden, jedoch nicht bitteren Geschmack. Der intensiv bittere Geschmack, welchen das Aconitin im nicht ganz reinen Zustande zeigt, wird durch eine Beimengung von amorphem Pikroaconitin: $C^{31}H^{45}NO^{10}$, bedingt. Das Aconitin wirkt im hohen Maasse giftig — Herzstillstand, Hemmung der Blutcirculation und Lähmung der Nervenendigungen hervorrufend —. Obschon das Aconitin erst bei 184° C. schmilzt, so erweicht es doch bereits, wenn es mit einer zu seiner Lösung ungenügenden Menge Wasser gekocht wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das reine Aconitin ohne Färbung auf; ebenso verhält sich concentrirte Salpetersäure. Wird die reine Base vorsichtig mit Phosphorsäure eingedampft, so tritt entweder keine oder doch nur eine äusserst schwache röthliche Färbung auf (vergleiche deutsches Aconitin). Durch Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Wismuthjodid, Gerbsäure und Goldchlorid wird das Aconitin noch in sehr starker Verdünnung angezeigt, wogegen Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Pikrinsäure erst in concentrirteren Lösungen Fällungen verursachen.

Bleibt das Aconitin mit verdünnten ätzenden Alkalien längere Zeit in der Kälte in Berührung, so wird es unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure und Aconin: $C^{26}H^{39}NO^{11}$, gespalten:

$$C^{33}H^{43}NO^{12} + H^2O = C^7H^6O^2 + C^{26}H^{39}NO^{11}.$$

Diese Spaltung vollzieht sich rascher, wenn jene Agentien in der Wärme zur Einwirkung gelangen, oder wenn das Aconitin in alkoholischer Natronlauge gelöst, oder 24 Stunden mit Wasser auf 140° C. erhitzt wird.

Das Aconin: $C^{26}H^{39}NO^{11}$, ist eine amorphe, bei 130° C. schmelzende, bitter schmeckende Base, welche leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, nicht dagegen in Aether löslich ist. Seine Salze sind amorph. Es reducirt Gold- und Silbersalze, sowie alkalische Kupferlösung, letztere jedoch nicht beim Erwärmen. Wird die salzsaure Lösung des Aconins auf 140° C. erhitzt, so wird auch aus dieser Base 1 Mol. H^2O abgespalten und amorphes Apoaconin: $C^{26}H^{37}NO^{10}$, gebildet.

Verdünnte Mineralsäuren, auch concentrirte Weinsäurelösung spalten schon in der Kälte 1 Mol. Wasser aus dem Aconitin ab und erzeugen hierdurch Apoaconitin: $C^{33}H^{41}NO^{11}$.

Das Apoaconitin: $C^{33}H^{41}NO^{11}$, welches aus Aether krystallisirt erhalten werden kann, schmilzt bei 185 bis 186° C. Es bildet ein krystallisirbares Nitrat und Hydrobromat.

Durch Erhitzen mit Essigsäure- und mit Benzoësäureanhydrid wird das Aconitin unter Abspaltung von 1 Mol. H^2O in Acetylapoaconitin: $C^{33}H^{40}(C^2H^3O)NO^{11}$, bezüglich in Benzoylapoaconitin: $C^{33}H^{40}(C^7H^5O)NO^{11}$, übergeführt.

Von den Salzen des Aconitins ist das chlorwasserstoffsaure: $C^{33}H^{43}NO^{12}$, HCl + $3H^2O$, das bromwasserstoffsaure: $C^{33}H^{43}NO^{12}$, HBr + $2^1/_2 H^2O$, und das salpetersaure: $C^{33}H^{43}NO^{12}$, HNO^3, krystallisirbar. Das Golddoppelsalz ist amorph.

Das Pikroaconitin: $C^{31}H^{45}NO^{10}$, welches neben Aconitin in den Knollen von *Aconitum Napellus* in wechselnden Mengen vorhanden ist, ist eine amorphe, nicht giftige, intensiv bitter schmeckende Base, deren Salze krystallisirbar sind. Durch Einwirkung von ätzenden Alkalien wird dasselbe in Benzoësäure und Pikroaconin: $C^{24}H^{41}NO^9$, gespalten.

Ueber das Pseudoaconitin und das Napellin, welche ebenfalls in den Knollen von *Aconitum Napellus*, wenn auch nur in geringer Menge, enthalten sind, s. unten.

Deutsches Aconitin.
Aconitinum germanicum.

Das im Handel befindliche, sogenannte deutsche Aconitin, welches aus den Knollen von *Aconitum Napellus* gewöhnlich in der im Nachstehenden erörterten Weise dargestellt wird, besteht aus einem wechselnden Gemische sämmtlicher in jenen Knollen enthaltenen Basen, dem Aconitin, dem Pseudoaconitin, dem Pikroaconitin, dem Napellin und deren Zersetzungsproducten, dem Apoaconitin, dem Aconin, dem Apopseudoaconitin, dem Apopseudoaconin etc. Letztere Verbindungen werden bei der Gewinnung des deutschen Aconitins in Folge der leichten Zersetzbarkeit der Aconitumbasen stets in geringerer oder grösserer Menge gebildet. Die Wirksamkeit dieses Präparates muss naturgemäss eine sehr schwankende sein; sie hängt ab von der Menge reinen, unzersetzten Aconitins: $C^{33}H^{43}NO^{12}$, welche in demselben enthalten ist.

Darstellung. Zur Gewinnung des deutschen Aconitins extrahirt man gepulverte Aconitknollen bei mässiger Wärme wiederholt mit Alkohol, destillirt letzteren hierauf von den gemischten und filtrirten Auszügen im Wasserbade ab, verdünnt den Destillationsrückstand nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit Wasser und filtrirt das ausgeschiedene Harz und Fett von der geklärten Flüssigkeit ab. Nach Entfernung der letzten Antheile von Harz etc. durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Aether oder Petroleumäther scheidet man aus letzterer die Basen durch Zusatz von Natrium-

carbonat ab, sammelt dieselben nach 24stündigem Stehen, wäscht sie mit wenig Wasser aus und extrahirt die Masse nach dem Trocknen wiederholt mit Aether. Die auf diese Weise gewonnenen ätherischen Lösungen werden alsdann durch Destillation von Aether befreit, der Rückstand mit Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, aufgenommen und die erzielte Lösung mit reiner Thierkohle entfärbt. Die filtrirte und eventuell durch Eindampfen etwas concentrirte Lösung der schwefelsauren Salze der Aconitumbasen wird schliesslich durch verdünntes Ammoniak fractionirt gefällt. Hierbei sind die ersten, gewöhnlich etwas gefärbt erscheinenden Antheile des entstehenden Niederschlags zu sondern, und ist erst dann mit dem Ammoniakzusatze so lange fortzufahren, bis ein Ueberschuss desselben sich durch den Geruch kenntlich macht. Der hierdurch entstehende weisse Niederschlag ist nach 24stündigem Stehen zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser auszuwaschen und schliesslich bei niedriger Temperatur zu trocknen. In Anbetracht der leichten Zersetzbarkeit der Aconitumbasen ist bei der Darstellung derselben die Anwendung hoher Temperaturen, starker Mineralsäuren und ätzender Alkalien möglichst zu vermeiden.

Eigenschaften. Das nach vorstehenden Angaben dargestellte, sogenannte deutsche Aconitin bildet ein weisses oder gelblichweisses, geruchloses, amorphes, luftbeständiges, alkalisch reagirendes Pulver von bitterem, hintennach scharfem, im Schlunde kratzendem Geschmacke. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich; in heissem Wasser backt es zu einer weichen, harzartigen Masse zusammen, die sich allmälig in 50 bis 80 Thln. auflöst. An Alkohol von 90 Proc. erfordert es etwa 4 Thle., an Aether etwa 2 Thle., an Chloroform etwa 3 Thle. zur Lösung. Auch in Benzol und in Amylalkohol ist es leicht löslich, unlöslich dagegen in Petroleumäther. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe auf, allmälig (in zwei bis drei Stunden) geht die Färbung in Gelbroth und endlich durch Rothbraun und Braun in Violettroth über. Dampft man das deutsche Aconitin mit 1 bis 2 ccm officineller Phosphorsäure im Wasserbade oder unter stetem Umrühren auf einer sehr kleinen Flamme in einem Porcellanschälchen ein, so tritt bei einer gewissen Concentration eine mehr oder minder intensive Violettfärbung auf (vergl. Delphinin und Digitalin). Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält es sich dem krystallisirten Aconitin sehr ähnlich.

Bei dem Nachweise des deutschen Aconitins in toxicologischen Fällen ist neben dem Verhalten gegen Phosphorsäure, in Ermangelung von empfindlichen und charakteristischen Reactionen, die physiologische Wirkung desselben ins Auge zu fassen. Bei der Abscheidung des Aconitins ist die Anwendung hoher Temperaturen, starker Mineralsäuren und ätzender Alkalien möglichst zu vermeiden.

Das französische Aconitin oder das Aconitin von Hottot und Liégeois stimmt in seinem chemischen und physikalischen Verhalten, sowie im Wesentlichen auch in seiner physiologischen Wirkung mit gutem deutschem Aconitin überein. Die Bereitungsweise dieses Präparats entspricht im Allgemeinen der im Vorstehenden für deutsches Aconitin angegebenen und unterscheidet sich davon nur dadurch, dass die Basen vor der fractionirten Fällung mit Ammoniak noch insofern einer Reinigung unterworfen werden, als

sie aus der schwefelsauren Flüssigkeit durch ein Alkali ausgefällt und nochmals in Aether gelöst werden.

Das Aconitin von Dusquesnel oder das *Aconitine pure* oder *A. cristallisé* kommt bezüglich seiner Reinheit und Wirksamkeit von den Aconitinen des Handels der reinen, krystallisirten Base $C^{33}H^{43}NO^{12}$ am nächsten. Seine Darstellungsweise entspricht im Wesentlichen der des krsytallisirten Aconitins (s. S. 956).

Das deutsche Aconitin und das französische Aconitin (Aconitin von Hottot und Liégeois, sowie von Dusquesnel) finden eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Prüfung und namentlich die Identificirung der verschiedenen Aconitine, welche mit einiger Sicherheit nur durch die physiologische Wirkung bewirkt werden kann, ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Das deutsche Aconitin kennzeichnet sich durch die im Vorstehenden angegebenen Eigenschaften. Von dem englischen Aconitin (aus *Aconitum ferox*) unterscheidet es sich besonders durch sein Verhalten gegen Kalihydrat (s. dort), die schwierigere Krystallisirbarkeit und vielleicht durch das Verhalten in kochendem Wasser. Die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser, Aether und Chloroform sind kaum geeignet, um Aconitin aus *Aconitum Napellus* und aus *A. ferox* von einander zu unterscheiden (s. dort).

Aconellin nennen T. und H. Smith eine aus dem Safte der Wurzel von *Aconitum Napellus* dargestellte Base, welche in ihrem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Narcotin zeigt. Das durch Auspressen der Wurzeln und Eindampfen gewonnene Extract wird zur Darstellung des Aconellins mit Alkohol behandelt, die Lösung mit etwas Kalkmilch versetzt und nach der Filtration mit Schwefelsäure angesäuert. Hierauf destillirt man den Alkohol ab, befreit den wässerigen Rückstand durch Filtriren von dem ausgeschiedenen Harz und Fett und versetzt alsdann die klare Flüssigkeit mit soviel Natriumcarbonat, dass dieselbe noch schwach sauer reagirt. Bei längerem Stehen scheidet sich das Aconellin krystallinisch ab, während Aconitin etc. gelöst bleiben. Das Aconellin ist durch Umkrystallisation aus Alkohol leicht zu reinigen. Es bildet farblose Krystalle, die in Wasser fast unlöslich sind, sich aber in 300 Thln. kalten und 10 Thln. siedenden Weingeists, sowie auch in Aether und Chloroform lösen. Es färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Salpeter blutroth.

2. Alkaloide aus *Aconitum ferox.*

Die Knollen des in Indien und im Himalaya heimischen *Aconitum ferox* enthalten nur sehr geringe Mengen von Aconitin: $C^{33}H^{43}NO^{12}$; der wirksame Bestandtheil dieser Aconitknollen besteht im Wesentlichen aus krystallisirbarem Pseudoaconitin: $C^{36}H^{49}NO^{12}$, dem geringe Mengen eines amorphen, bis jetzt nicht näher bekannten Alkaloids beigemengt sind.

Pseudoaconitin: $C^{36}H^{49}NO^{12}$.

(C: 62,88; H: 7,13; N: 2,04; O: 27,95)

Syn.: *Pseudoaconitinum*, Pseudaconitin, Nepalin, Acraconitin, Napellin von Wiggers.

Darstellung. Um das Pseudoaconitin aus den Knollen von *Aconitum ferox* zu gewinnen, bedient man sich am geeignetsten des Verfahrens, welches zur Darstellung von krystallisirtem Aconitin aus den Knollen von *Aconitum Napellus* (s. S. 956) Verwendung findet. Zur vollständigen Reinigung ist jedoch das Pseudoaconitin nicht in das bromwasserstoffsaure, sondern in das leicht krystallisirende salpetersaure Salz überzuführen und aus letzterem nach genügender Umkrystallisation alsdann die freie Base wieder abzuscheiden. Die Anwendung von Alkohol, welcher mit einer Mineralsäure angesäuert ist, empfiehlt sich nicht zur Darstellung des Pseudoaconitins, da hierdurch leicht eine theilweise Zersetzung desselben (s. unten) herbeigeführt wird.

Eigenschaften. Das Pseudoaconitin scheidet sich aus Aether oder besser noch aus einem Gemische von Aether und Petroleumäther bei langsamer Verdunstung in durchsichtigen Nadeln oder in körnigen Krystallen aus, bei rascher Verdunstung verbleibt es als eine amorphe, syrupöse Masse. Im lufttrocknen Zustande enthält es 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. Es schmilzt bei 104 bis 105° C. zu einer zähen, durchsichtigen Flüssigkeit. Wird es längere Zeit auf 105° C. erhitzt, so verliert es nicht wesentlich an Gewicht, bei 135° C. geht es unter Abspaltung von Wasser in amorphe Basen über. In Wasser und in ätzenden Alkalien ist das Pseudoaconitin nur wenig löslich. In Alkohol und in Aether ist es noch leichter löslich als das krystallisirte Aconitin. Die Lösungen des Pseudoaconitins zeigen alkalische Reaction und äusserst brennenden, jedoch nicht bitteren Geschmack. Die Wirkung des Pseudoaconitins ist eine stark giftige. Von den Salzen des Pseudoaconitins ist nur das Nitrat: $C^{36}H^{49}NO^{12}, HNO^3 + 3H^2O$, krystallisirbar; das salzsaure, schwefelsaure, essigsaure und oxalsaure Pseudoaconitin krystallisiren nicht, dagegen scheidet sich das Golddoppelsalz aus verdünnter Lösung deutlich krystallinisch aus. In seinem Verhalten gegen Agentien zeigt das Pseudoaconitin viel Aehnlichkeit mit dem Aconitin. Die Löung desselben wird durch die allgemeinen Alkaloidreagentien, wie durch Quecksilberjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Gerbsäure, Goldchlorid noch in starker Verdünnung gefällt. Platinchlorid verursacht nur in concentrirter Lösung einen Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Phosphorsäure liefert das Pseudoaconitin keine bemerkenswerthen Farbenreactionen.

Wird das Pseudoaconitin mit alkoholischer Natronlösung auf 100° C. erhitzt, so wird es in Dimethylprotocatechusäure: $C^9H^{10}O^4$ (Veratrumsäure, s. S. 756), und in Pseudoaconin: $C^{27}H^{41}NO^9$, gespalten:

$$C^{36}H^{49}NO^{12} + H^2O = C^{27}H^{41}NO^9 + C^9H^{10}O^4.$$

Das Pseudoaconin: $C^{27}H^{41}NO^{9}$, bildet eine firnissartige, in Wasser leicht lösliche, stark alkalisch reagirende, bitter schmeckende Masse. Seine Salze sind amorph. Gold- und Silbersalze werden von demselben reducirt. Wird die Einwirkung der alkoholischen Natronlösung auf Pseudoaconitin bei 140° C. vorgenommen, so wird neben Dimethylprotocatechusäure amorphes Apopseudoaconin: $C^{27}H^{39}NO^{8}$, gebildet.

Mineralsäuren wirken schon in grosser Verdünnung, und zwar schon in der Kälte allmälig zersetzend auf das Pseudoaconitin ein. Als Hauptzersetzungsproduct tritt hierbei neben Pseudoaconin, Apopseudoaconitin: $C^{36}H^{47}NO^{11}$, auf. Letzteres ist dem Pseudoaconitin sehr ähnlich, nur ist es etwas schwieriger in Alkohol und Aether löslich als jenes. Lufttrocken enthält es ebenfalls 1 Mol. Krystallwasser, ebenso liefert es, entsprechend dem Pseudoaconitin, ein krystallisirbares Nitrat und Golddoppelsalz. Durch Erhitzen mit Eisessig sowie mit Benzoësäureanhydrid auf 100° C. wird das Pseudoaconitin unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in Acetylapopseudoaconitin: $C^{36}H^{46}(C^{2}H^{3}O)NO^{11}$, bezüglich in Benzoylapopseudoaconitin: $C^{36}H^{46}(C^{7}H^{5}O)NO^{11}$, übergeführt.

Englisches Aconitin.

Aconitinum anglicum, Morson'sches Aconitin.

Mit obigem Namen bezeichnet man gewöhnlich*) ein im Handel befindliches Gemisch von Alkaloiden, welches aus den Knollen von *Aconitum ferox* in einer ähnlichen Weise gewonnen wird, wie das deutsche Aconitin aus den Knollen von *Aconitum Napellus*. Ein derartiges Präparat enthält als Hauptbestandtheil (65 bis 70 Proc.) Pseudoaconitin; gleichzeitig finden sich darin geringe Mengen (0,6 bis 1,2 Proc.) von Aconitin, sowie wechselnde Quantitäten (25 bis 30 Proc.) von Pseudoaconin und von amorphen Basen. Das Morson'sche englische Aconitin besitzt nach Hübschmann folgende Eigenschaften: Es ist ein fein vertheiltes, schmutzig weisses, sehr anhaftendes, alkalisch reagirendes Pulver, welches anhaltend brennend, aber nicht bitter schmeckt. Dasselbe schmilzt nicht in kochendem Wasser. Es löst sich in 20 Thln. kochenden Weingeistes und scheidet sich aus der filtrirten Lösung leicht in farblosen Krystallen aus. Auch aus siedendem Aether, in welchem es sich im Verhältnisse von 1 : 100 löst, scheidet es sich in Krystallen aus. An Chloroform erfordert es 230 Thle. zur Lösung. Concentrirte

*) Es kommen auch Aconitinpräparate unter obigen Bezeichnungen aus England in den Handel, welche nicht aus *Aconitum ferox*, sondern entsprechend dem deutschen Aconitin aus *Aconitum Napellus* und vielleicht auch noch aus anderen Aconitarten dargestellt werden. Das Verhalten des sogenannten englischen Aconitins ist daher nicht selten in chemischer, physikalischer und physiologischer Beziehung das gleiche wie das des deutschen Aconitins, bisweilen aber auch ein vollständig davon verschiedenes (s. oben).

Schwefelsäure färbt sich damit nicht, ebensowenig ruft Phosphorsäure eine violette Färbung hervor, wenn sie damit vorsichtig eingedampft wird. Die im Vorstehenden von Hübschmann gemachten Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse des englischen (Morson'schen) Aconitins sind für die aus *Aconitum ferox* dargestellten Präparate, also für das eigentliche, sogenannte englische Aconitin nicht zutreffend. Sowohl das reine Pseudoaconitin, als auch das englische, nach obigen Angaben aus den Knollen von *Aconitum ferox* dargestellte Aconitin unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Aether kaum von dem guten deutschen Aconitin. Ein bemerkenswerther Unterschied zwischen beiden Präparaten liegt, abgesehen von ihrer Wirkungsweise, meist nur in ihrem Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat. Versetzt man das reine Pseudoaconitin oder das englische, der Hauptmenge nach aus letzterer Base bestehende Aconitin in einem Silbertiegel mit überschüssigem, gepulvertem Kalihydrat und wenig Wasser, und erhitzt alsdann die Masse auf einer kleinen Flamme bis zum ruhigen Schmelzen, so enthält die Schmelze in Folge einer weiteren Zersetzung der zunächst gebildeten Veratrumsäure (vergl. oben) Protocatechusäure. Die filtrirte, mit Salzsäure schwach angesäuerte wässerige Lösung der Schmelze des englischen Aconitins wird daher die charakteristischen Eisenreactionen der Protocatechusäure (s. S. 756) zeigen. Da das aus *Aconitum Napellus* dargestellte reine Aconitin, ebenso das gute deutsche Aconitin unter diesen Bedingungen Benzoësäure und keine Protocatechusäure, oder doch nur Spuren davon liefert, so würden hier jene Reactionen entweder ganz ausbleiben, oder doch nur sehr undeutlich auftreten.

3. Alkaloide aus *Aconitum Lycoctonum*.

In dem Wurzelstocke von *Aconitum Lycoctonum* ist nach Hübschmann kein Aconitin enthalten, wohl aber zwei andere, von ihm als Acolyctin und als Lycoctonin bezeichnete Basen. Das Acolyctin scheint mit dem in den Knollen von *Aconitum Napellus* in geringer Menge enthaltenen Napellin, vielleicht auch mit dem Aconin (s. S. 957) identisch zu sein. Nach den Untersuchungen von Wright scheinen auch die Knollen von *Aconitum Lycoctonum* geringe Mengen von Aconitin und Pseudoaconitin zu enthalten. Nach der Ansicht letzteren Forschers ist dagegen das Acolyctin von Hübschmann identisch mit dem Aconin, das Lycoctonin identisch mit dem Pseudoaconin? (s. S. 962).

Das Acolyctin (Napellin) ist ein weisses, bitter schmeckendes, alkalisch reagirendes, amorphes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Aether aber unlöslich ist. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es nicht gefärbt.

Das Lycoctonin scheidet sich aus seiner Lösung in Aether in lockeren, weissen Nadeln oder Prismen ab, welche gegen 130° C. schmelzen. In Wasser löst es sich nur wenig (1 : 800) zu einer alkalisch reagirenden, bitter schmeckenden Flüssigkeit auf. In Alkohol und in Chloroform ist es leicht löslich, etwas weniger leicht in Aether und in Petroleumäther. Wird das geschmolzene und

zu einer amorphen, glasigen Masse erstarrte Lycoctonin den Dämpfen heissen Wassers ausgesetzt, oder mit Wasser befeuchtet, so geht es sofort wieder in den krystallisirten Zustand über. Die wässerige Lösung des Lycoctonins wird noch in starker Verdünnung durch Gerbsäure, Kalium-Wismuthjodid, Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium und Bromwasser gefällt. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure lösen dasselbe ohne Färbung auf. Von den Salzen des Lycoctonins scheint das Sulfat und das Nitrat krystallisirbar zu sein. Als Gift wirkt das Lycoctonin weniger energisch als das Aconitin.

4. Alkaloide aus *Aconitum heterophyllum*.

Die Knollen des in den westlichen Gegenden des Himalaya-Gebirges (Simla, Kaschmir und Kumaon) wachsenden *Aconitum heterophyllum* enthalten ein amorphes, nicht giftiges Alkaloid, das Atesin: $C^{46}H^{74}N^{2}O^{4}$; in geringerer Menge scheint darin noch ein zweites, ebenfalls amorphes, bisher jedoch nicht näher bekanntes Alkaloid vorzukommen.

Das Atesin: $C^{46}H^{74}N^{2}O^{4}$, welches ähnlich wie das Aconitin dargestellt werden kann, bildet eine weisse, nicht krystallinische Masse, welche sich nur sehr wenig in Wasser, aber leicht und vollständig in Aether, absolutem Alkohol und Benzol löst. Diese Lösungen schmecken rein bitter, ohne jeden scharfen und brennenden Nachgeschmack. Die verdünnte alkoholische Lösung schäumt stark beim Schütteln. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt anfänglich eine schwach violette, dann röthliche und schliesslich dunkelrothe Färbung. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure verbinden sich mit dem Alkaloide zu krystallisirbaren, schwer löslichen Salzen.

5. Alkaloide aus japanesischer Aconitwurzel.

Die japanesischen, ihrer Abstammung nach noch nicht mit Sicherheit bekannten Aconitknollen (vielleicht von *Aconitum Fischeri*), enthalten 0,18 Proc. krystallisirbaren Japaconitins: $C^{66}H^{88}N^{2}O^{21}$, und 0,17 Proc. amorpher, bis jetzt nicht näher bekannter Basen.

Das Japaconitin: $C^{66}H^{88}N^{2}O^{21}$ *), wird entsprechend dem krystallisirten Aconitin dargestellt. Es bildet, aus Aether krystallisirt, farblose, wohl ausgebildete, alkalisch reagirende, bei 184 bis 186° C. schmelzende Krystalle, welche denen des Aconitins sehr ähnlich sind. Sein bromwasserstoffsaures und sein salpetersaures Salz sind leicht krystallisirbar. Durch Kochen mit concentrirter Weinsäurelösung wird es nicht verändert; durch Erhitzen dagegen mit alkoholischer Kalilauge in Benzoësäure und in Japaconin: $C^{26}H^{41}NO^{10}$, gespalten. Letztere Basis bildet einen gelben, in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslichen, in Wasser unlöslichen Firniss.

Die Alkaloide aus *Aconitum Lycoctonum*, *A. heterophyllum* und aus japanischen Aconitknollen haben bis jetzt keine arzneiliche Anwendung gefunden.

Alkaloide der Stephanskörner.

Die Stephanskörner, die Samen von *Delphinium Staphisagria*, enthalten neben etwas ätherischem und fettem Oele als wirksame Bestandtheile Del-

*) Nach Paul und Kingzett $C^{29}H^{43}NO^{9}$.

phinin: $C^{22}H^{35}NO^{6}$, Staphisagrin: $C^{22}H^{33}NO^{5}$, Delphisin: $C^{27}H^{46}N^{2}O^{4}$, und Delphinoidin: $C^{42}H^{68}N^{2}O^{7}$.

Zur Darstellung dieser Alkaloide werden 1 bis 2 kg gemahlener Samen mit dem vierfachen Gewichte Alkohol von 90 Proc., der mit 5 bis 10 g Weinsäure versetzt ist, bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur zwei- bis dreimal extrahirt. Die mit einander gemischten, zuvor filtrirten Auszüge werden bei Luftverdünnung durch Destillation von Alkohol befreit, die sich abscheidende grüne Oelschicht von dem Destillationsrückstande getrennt und letzterer alsdann durch Ausschütteln mit Petroleumäther vollständig von fettem Oele befreit. Die saure Flüssigkeit wird hierauf mit gepulvertem Natriumbicarbonat schwach alkalisch gemacht und sofort so lange mit Aether ausgeschüttelt, als dieser noch etwas aufnimmt. Die auf ein kleines Volum eingeengten Aetherauszüge scheiden bei längerem Stehen Krystalle von Delphinin ab, die nach dem Abtropfen der Mutterlauge durch Umkrystallisation aus Aether zu reinigen sind. Aus den Mutterlaugen, aus welchen das Delphinin auskrystallisirte, scheidet sich nach weiterem Einengen, bei Anwendung von frischem Samen, Delphisin in warzenförmigen Krystallen ab. In altem Samen scheint diese Base zu fehlen. Zur Gewinnung des Delphinoidins werden die syrupösen Mutterlaugen von Neuem in weinsäurehaltigem Wasser gelöst, die erzielte Lösung filtrirt, mit Natriumbicarbonat gesättigt und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten der ätherischen Auszüge verbleibende Rückstand ist hierauf in wenig Chloroform zu lösen, die Lösung zur Abscheidung beigemengten Staphisagrins mit der fünf- bis sechsfachen Menge Aether zu versetzen und die abermals filtrirte Flüssigkeit sodann der freiwilligen Verdunstung zu überlassen.

Zur Gewinnung des Staphisagrins wird der mit Aether erschöpfte, alkalisch gemachte Alkaloidauszug der Stephanskörner mit Chloroform ausgeschüttelt, die betreffenden Auszüge verdunstet, der Rückstand abermals in wenig Chloroform gelöst und aus dieser Lösung das Staphisagrin durch Zusatz von Aether gefällt.

Das Delphinin: $C^{22}H^{35}NO^{6}$, bildet rhombische, bisweilen fast zolllange, schwach alkalisch reagirende, optisch inactive, bei 120° C. noch nicht schmelzende Krystalle, die sich bei 20° C. in 50 000 Thln. Wasser, 20,8 Thln. Alkohol von 98 Proc., 11,1 Thln. Aether und 15,8 Thln. Chloroform lösen. Die alkoholische Lösung schmeckt anfangs rein bitter, erst nach einigen Minuten macht sich auf der Zunge das Gefühl von Kälte und Vertaubung bemerkbar. In der wässerigen Lösung bewirken Jod-Jodkalium, Jodwasser, Bromwasser, Phosphomolybdänsäure, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Wismuthjodid und Goldchlorid Fällungen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das reine Delphinin mit wenig bräunlicher, später röthlicher bis violetter Farbe auf. Froehde's Reagens ruft keine charakteristischen Farbenerscheinungen hervor, ebensowenig Schwefelsäure und Bromwasser oder Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4.

Das Delphinoidin: $C^{42}H^{68}N^{2}O^{7}$, ist eine amorphe, alkalisch reagirende, bitter schmeckende, zwischen 110 und 120° C. schmelzende Masse, welche sich bei 15° C. in Alkohol in jedem Mengenverhältnisse, in 6475 Thln. Wasser und in 3 Thln. absoluten Aethers löst. Auch in Chloroform ist es leicht löslich. Die Lösungen sind optisch inactiv. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält es sich wie das Delphinin. Es liefert die Farbenreactionen, welche früher dem Dephinin zugeschrieben wurden: Concentrirte Schwefelsäure löst es anfangs mit dunkelbrauner, allmälig in tiefes Rothbraun übergehender Farbe. Von Froehde's Reagens wird es sogleich mit dunkelbrauner, schnell in Blut-

roth und später in Dunkelkirschroth übergehender Farbe aufgenommen. Wird gepulvertes Delphinoidin mit einem Tropfen sehr dicken Zuckersyrups gemischt und darauf mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure durchmengt, so tritt eine braune, alsbald in tiefes Grün übergehende Färbung ein. Mischt man der Lösung des Delphinoidins in concentrirter Schwefelsäure sogleich etwas Bromwasser zu, so tritt eine prachtvoll violette, allmälig kirsch- und blutroth werdende Färbung ein.

Das Delphisin: $C^{27}H^{46}N^{2}O^{4}$, bildet warzenförmige Krystalle, die in Aether, Alkohol und Chloroform nicht viel schwerer löslich sind als das Delphinoidin. Es zeigt alle Farbenreactionen des Delphinoidins.

Das Staphisagrin: $C^{22}H^{33}NO^{5}$, ist eine amorphe, alkalisch reagirende, bitter schmeckende, wenig über 90° C. schmelzende Masse, welche sich bei 15° C. in 200 Thln. Wasser, 855 Thln. Aether, in absolutem Alkohol und in Chloroform in jedem Mengenverhältnisse löst. Diese Lösungen sind optisch inactiv. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält es sich wie das Delphinin. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schwach kirschrother, allmälig violett werdender Färbung, dieselbe ist jedoch um so weniger intensiv, je reiner die Base ist. Froehde's Reagens löst es mit braunrother, später violett-braun werdender Farbe. Schwefelsäure und Zuckersyrup (s. oben) geben eine schmutzig braune, aber keine grüne Färbung; Schwefelsäure und Bromwasser rufen nur sehr vorübergehend eine röthliche Färbung hervor. Rauchende Salpetersäure färbt das Staphisagrin fast blutroth.

Da es bei einem Nachweise der Stephanskörnerbasen in toxicologischen Fällen sich nicht um Abscheidung eines einzelnen der obigen Alkaloide handelt, sondern um die Isolirung eines Gemenges, so dürften in praxi hierbei nur die unter Delphinoidin angegebenen Reactionen in Frage kommen. Vergiftungen mit den Alkaloiden der Stephanskörner sind bei Menschen bis jetzt nicht vorgekommen.

Berberisalkaloide.

Berberin: $C^{20}H^{17}NO^{4} + 4\frac{1}{2}H^{2}O$, Oxyacanthin: $C^{32}H^{46}N^{2}O^{11}$.

Berberin: $C^{20}H^{17}NO^{4} + 4\frac{1}{2}H^{2}O$.

Syn.: *Berberinum*, Xanthopicrit, Jamaicin.

Das Berberin ist von Chevallier und Pelletan im Jahre 1826 in der Rinde von *Xanthoxylum clava* entdeckt und zunächst als Xanthopicrit bezeichnet worden. L. A. Buchner fand dasselbe im Jahre 1835 in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* auf; Bödecker wies es im Jahre 1845 in der Colombowurzel, Perrins und Andere in verschiedenen anderen Pflanzen nach.

Das Berberin gehört zu den wenigen Alkaloiden, welche sich in Pflanzen verschiedener Familien vorfinden. Dasselbe kommt vor in der Wurzel, der Rinde, den Blättern, den Blüthen und den unreifen Beeren von *Berberis vulgaris*, sowie auch anderer in Indien und Mexico heimischer Berberisarten; in der Rinde von *Geoffroya jamaicensis* (Jamaicin), von *Xanthoxylum clava* (Xanthopicrit), von *Evodia glauca*, von *Coelocline polycarpa* und anderen in Westafrika zum Färben benutzten Pflanzen; in der Wurzel von *Cocculus palmatus* (Colombowurzel), von *Hydrastis canadensis*, von *Xanthorrhiza apiifolia*,

von *Coptis Taeta*, von *Coptis trifolia*, von *Leontice thalictroides*, von *Jeffersonia diphylla*, von *Podophyllum peltatum* (?); in dem Holze von *Coscinium fenestratum* (ceylonisches Colomboholz); in dem Woodunpar genannten gelben Farbeholze aus Oberassam etc.

Zur Darstellung des Berberins bereitet man durch Auskochen der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* (Ausbeute 1,3 Proc. der frischen Rinde), oder der zerkleinerten Colombowurzel, oder der Wurzel von *Hydrastis canadensis* (Ausbeute 4 Proc.) einen wässerigen Auszug, dampft diesen nach dem Absetzen zum dünnen Extract ein und kocht letzteres wiederholt mit Alkohol von 90 Proc. aus. Die alkoholischen Auszüge werden hierauf durch Destillation von der Hauptmenge des Alkohols befreit und der eventuell filtrirte Rückstand nach dem Ansäuren mit Salzsäure in einem flachen Gefässe mehrere Tage lang an einen kühlen Ort gestellt. Das allmälig in feinen gelben Krystallen ausgeschiedene salzsaure Berberin ist alsdann zu sammeln, auszupressen, mit wenig kaltem Wasser zu waschen und aus kochendem Wasser oder Alkohol umzukrystallisiren. Zur Gewinnung der freien Base ist die Lösung des gereinigten salzsauren Salzes mit Baryumcarbonat einzudampfen und der trockne Rückstand mit starkem Alkohol auszukochen.

Eigenschaften. Das Berberin bildet geruchlose, glänzende, gelbe Nadeln von neutraler Reaction und von bitterem Geschmacke. Das aus Wasser krystallisirte Alkaloid enthält $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser, die es bei 100° C. verliert. Das wasserfreie Berberin schmilzt bei 120° C. zu einer harzartigen Masse. In kochendem Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, schwer löslich dagegen in der Kälte (bei 15° C. in etwa 500 Thln. Wasser und 250 Thln. Alkohol). Die verdünnten Lösungen besitzen eine gelbe, die concentrirteren eine gelbbraune Farbe. Die Lösungen sind optisch inactiv. In Benzol ist das Berberin nur wenig löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther unlöslich. Von concentrirter Schwefelsäure und von concentrirter Salpetersäure wird das Berberin anfänglich mit schmutzig olivengrüner Farbe gelöst, die jedoch, besonders in letzterem Falle, bald in dunkles Braunroth übergeht. Wird das Berberin mit der acht- bis zehnfachen Menge concentrirter Salpetersäure erwärmt, so wird unter lebhafter Gasentwickelung Berberonsäure: $C^5H^2N(CO.OH)^3$ (Tricarbopyridinsäure, s. S. 911), gebildet. Die wässerige Lösung des Berberins oder seines salzsauren Salzes färbt sich durch Einwirkung von Chlor blutroth. Aehnlich verhält sich Bromwasser. Versetzt man die alkoholische Lösung eines Berberinsalzes mit Jod oder mit Jod-Jodkalium im geringen Ueberschusse, so scheiden sich grünglänzende, rothbraun durchscheinende Nadeln oder Blättchen von jodwasserstoffsaurem Jodberberin: $C^{20}H^{17}NO^4J^2$, HJ, aus. Bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf in Wasser und Essigsäure gelöstes Berberin wird letzteres in farbloses Hydroberberin: $C^{20}H^{21}NO^4$, übergeführt. Durch Ammoniak aus dieser Lösung gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt bildet dasselbe farblose oder blassgelbliche, monokline Krystalle, welche sich an der Luft dunkler färben. Durch Einwirkung von Salpetersäure oder von Bromwasser wird das Hydroberberin wieder in Berberin verwandelt. Wässerige oder alkoholische Kalilösung wirken nicht auf Berberin ein; beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff und der Geruch nach Chinolin. Die Schmelze enthält zwei gut krystallisirende, der aromatischen Gruppe angehörende Säuren, von denen die eine, $C^8H^8O^4 + H^2O$, in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid blaugrün, die andere, $C^9H^8O^6 + H^2O$, violett gefärbt wird.

Obschon das Berberin neutrale Reaction besitzt, so bildet es doch leicht mit Säuren gut krystallisirende, meist goldgelb gefärbte, bitter schmeckende

Salze. Dieselben sind meist in reinem Wasser leichter löslich als in säurehaltigem. Zu ihrer Darstellung versetzt man gewöhnlich die heisse wässerige Berberinlösung mit den betreffenden Säuren bis zur schwach sauren Reaction und lässt alsdann erkalten.

Das salzsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, HCl + $2H^2O$, bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind. Das bromwasserstoffsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, HBr + $1\frac{1}{2}H^2O$, bildet schwer lösliche, fahlgelbe Nadeln.

Das schwefelsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, H^2SO^4, scheidet sich aus der mit Schwefelsäure versetzten Lösung des salzsauren Berberins in feinen, gelben Nadeln ab. Das salpetersaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, HNO^3, bildet hellgelbe Nadeln. Das phosphorsaure Berberin: $(C^{20}H^{17}NO^4)^3(H^3PO^4)^2$ + $5H^2O$, bildet ein in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliches, gelbes, krystallinisches Pulver. Zu seiner Darstellung übergiesst man gepulvertes Berberin mit heissem Wasser, fügt Phosphorsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, concentrirt die erzielte Lösung durch vorsichtiges Eindampfen und scheidet das Salz durch Zusatz von Alkohol ab. Das weinsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, $C^4H^6O^6$, krystallisirt in zeisiggelben Nadeln.

Das Berberin und einige seiner Salze finden eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Dieselben üben selbst in verhältnissmässig grossen Dosen (1 bis 1,5 g) keine direct giftigen Wirkungen aus.

Oxyacanthin: $C^{32}H^{46}N^2O^{11}$ (?) (Vinetin), kommt neben Berberin in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris*, sowie auch in der Rinde mexicanischer Berberisarten vor. Dasselbe bleibt bei der Berberindarstellung in den Mutterlaugen und kann daraus durch Fällen mit Natriumcarbonat und Ausziehen des hierbei erzielten Niederschlags, nach dem Auswaschen und Trocknen, durch Aether gewonnen werden. Das Oxyacanthin bildet ein weisses, amorphes, bei 139° C. schmelzendes, bitter schmeckendes, alkalisch reagirendes Pulver, welches durch Uebergiessen mit wenig Aether oder Alkohol in feine nadelförmige Krystalle verwandelt wird. In Wasser ist es kaum löslich, von Alkohol wird es ziemlich leicht (1 : 30), ebenso auch von Aether gelöst. Chloroform löst es in jedem Verhältnisse. Die Salze des Oxyacanthins sind leicht krystallisirbar.

Hydrastin: $C^{22}H^{23}NO^6$ (?), findet sich neben Berberin und einer dem Berberin ähnlichen Base in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* ($1\frac{1}{2}$ Proc.). Dasselbe wird aus den Mutterlaugen von der Berberindarstellung durch fractionirte Fällung mit Ammoniak und Umkrystallisation des schliesslich abgeschiedenen rehfarbenen Niederschlags aus heissem Alkohol gewonnen. Es bildet weisse, glänzende, vierseitige, bei 135° C. schmelzende, alkalisch reagirende, bitter schmeckende, rhombische Prismen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sind. Die Salze des Hydrastins sind nur schwierig krystallisirbar.

Menispermin: $C^{18}H^{24}N^2O^2$ (?), findet sich neben einem zweiten Alkaloide, dem Paramenispermin, in den Schalen der Kokkelskörner, den Samen von *Menispermum Cocculus*, vor. Diese Basen, welche beide krystallisirbar sind, werden jenen Schalen durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser entzogen und nach ihrer Abscheidung durch Ammoniak, mittelst Aethers, in welchem nur das Menispermin löslich ist, getrennt. Die Kenntniss dieser beiden Alkaloide ist bis jetzt nur eine sehr lückenhafte.

Buxin: $C^{18}H^{21}NO^{3}$.

Syn.: Beeberin, Bebirin, Bibirin, Pelosin.

Die früher als Buxin, Beebirin und Pelosin unterschiedenen Alkaloide sind identisch. Das Buxin findet sich in den Blättern und Zweigen, sowie in der Rinde von *Buxus sempervirens*, in der als Färbematerial benutzten Rinde von *Nectandra Rodieï*, eines in Guyana heimischen Baumes der Familie der Laurineen (Bibirurinde, Bebeerurinde); in der Wurzel von *Botryopsis platiphylla* (Gries- oder Pareirawurzel) und von *Cissampelos Pareira*.

Zur Darstellung des Buxins kocht man die Blätter und grünen Zweige des *Buxus sempervirens* oder die im Vorstehenden bezeichneten Materialien mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, fällt den filtrirten Auszug mit überschüssigem Natriumcarbonat und extrahirt den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit absolutem Alkohol. Nach Abdestillation des Alkohols wird der verbleibende Rückstand abermals in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das Buxinsulfat bei 40 bis 50° C. mit überschüssigem Natriumcarbonat zersetzt, der gut ausgewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt und in die Mischung Kohlensäureanhydrid bis zur Lösung der Base eingeleitet. Kocht man alsdann die erzielte Lösung, so scheidet sich ein Harz aus, während reines kohlensaures Buxin in Lösung bleibt. Letzteres kann nach abermaliger Filtration durch Zusatz von Ammoniak zerlegt werden.

Das Buxin bildet ein weisses, geruchloses, lockeres, amorphes, beim Reiben elektrisch werdendes, bitter schmeckendes, luftbeständiges, alkalisch reagirendes Pulver, welches bei 145 bis 148° C. zusammensintert und sich bei etwas höherer Temperatur verflüssigt. Es löst sich in etwa 6000 Thln. kalten und 1800 Thln. siedenden Wassers. In Aether, Chloroform, absolutem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Die Salze des Buxins sind nicht krystallisirbar.

Das Buxin und seine Salze haben bisweilen als Ersatz des Chinins beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden.

Parabuxin: $C^{24}H^{48}N^{2}O$, ist neben Buxin im *Buxus sempervirens* enthalten. Aus den Lösungen seiner Salze wird es durch Aetzalkalien als weisse Gallerte gefällt. Sein Sulfat, welches in Alkohol unlöslich ist, bildet mikroskopische Nadeln.

Sipirin wird ein zweites, bis jetzt kaum bekanntes Alkaloid der Rinde von *Nectandra Rodieï* genannt.

Taxin ist neben dem stickstofffreien, krystallisirbaren, bei 86 bis 87° C. schmelzenden Milossin in den Nadeln von *Taxus baccata* enthalten. Es ist nach Lucas ein lockeres, weisses, amorphes, bitter schmeckendes, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliches Pulver, welches nach Amato und Capparelli flüchtig ist und nach Schimmel riecht. Durch die meisten der allgemeinen Alkaloidreagentien wird es gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, welche namentlich in gelinder Wärme durch Braun in Roth-Violett übergeht. Seine Salze sind nicht krystallisirbar.

Alkaloide der Solanaceen.

Aus Pflanzen der Familie der Solanaceen sind bis jetzt isolirt worden: Nicotin: $C^{10}H^{14}N^2$ (s. S. 930), Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3$, Hyoscyamin: $C^{17}H^{23}NO^3$, Belladonnin: $C^{17}H^{23}NO^3$, Solanin: $C^{42}H^{67}NO^{15}$, Dulcamarin (?) und Lycin: $C^5H^{11}NO^2$.

Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3$.

(C: 70,59; H: 7,96; N: 4,84; O: 16,61.)

Syn.: *Atropinum*, *Daturinum*, Daturin.

Geschichtliches. Das Atropin wurde als der wirksame Bestandtheil der Belladonnapflanze im Jahre 1831 von Mein und unabhängig davon im Jahre 1833 von Geiger und Hesse entdeckt. In dem gleichen Jahre fanden die letzteren Forscher das Atropin auch im Stechapfelsamen auf, bezeichneten jedoch die betreffende Base als Daturin. Die Identität von Atropin und Daturin, welche zuerst von Planta erkannt wurde, ist in der neueren Zeit durch umfangreiche Versuche bestätigt worden.

Vorkommen. Das Atropin bildet die Hauptmenge der in den Blättern, Früchten, Samen und besonders den Wurzeln (bis 0,5 Proc.) von *Atropa Belladonna*, sowie in den verschiedenen Theilen, vornehmlich in den Samen (bis 0,2 Proc.) von *Datura Stramonium* enthaltenen Alkaloide. Auch in den Samen von *Datura arborea* und wahrscheinlich auch in allen Species der Gattung *Datura*, sowie auch in den Samen von *Hyoscyamus niger* kommt das Atropin vor.

Darstellung. Zur Darstellung des Atropins dient gewöhnlich die getrocknete, 2- bis 3-jährige Wurzel der Belladonnapflanze oder der reife Samen des Stechapfels. Zu diesem Zwecke extrahirt man die fein gepulverten, frisch getrockneten Belladonnawurzeln zweimal bei mässiger Wärme mit Alkohol von 90 Proc., fügt den mit einander gemischten Auszügen etwas Calciumhydroxyd ($^1/_{25}$ vom Gewichte der angewendeten Wurzeln) zu und filtrirt die Flüssigkeit nach 24 stündigem Stehen. Die auf diese Weise erzielten Auszüge werden hierauf mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, nach abermaligem Filtriren durch Destillation im Wasserbade von Alkohol befreit und der Destillationsrückstand, zur Entfernung von Fett, Harz etc., wiederholt mit Aether oder Petroleumäther ausgeschüttelt. Die derartig gereinigte Alkaloidlösung versetzt man alsdann mit Kaliumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaction, bezüglich bis zur beginnenden schmutzigen Trübung, wodurch sich bei mehrstündigem Stehen Harz, aber noch kein Atropin abscheidet, und fügt schliesslich nach abermaliger Filtration Kaliumcarbonat im Ueberschusse zu. Das nach 24 stündigem Stehen an einem kühlen Orte allmälig ausgeschiedene Rohatropin ist zu sammeln, abzupressen, zu trocknen, einige Male mit wenig Wasser anzurühren, jedes Mal von Neuem abzupressen und endlich aus verdünntem Al-

kohol umzukrystallisiren. Zu letzterem Zwecke löst man das gelblich-weisse Rohatropin in Alkohol, versetzt die filtrirte Lösung mit Wasser bis zur eben beginnenden, bleibenden Trübung und überlässt die so erzielte Flüssigkeit nach der Klärung durch Zusatz einer kleinen Menge Alkohols in flachen Gefässen der freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses Verfahren der Umkrystallisation ist mit den ausgeschiedenen Krystallen und den schliesslich verbleibenden syrupösen Mutterlaugen (bei letzten eventuell nach dem Lösen in verdünnter Schwefelsäure und erneuten fractionirten Fällen durch Kaliumcarbonat) so oft zu wiederholen, bis das Atropin in glänzenden, farblosen, spiessigen Krystallen resultirt. Die geringen Mengen von Hyoscyamin, Belladonnin und vielleicht von noch anderen Basen, welche in der Belladonnawurzel enthalten sind, bleiben in den Mutterlaugen. Das Gleiche gilt von dem Tropin (s. unten), welches sich meist in geringer Menge bei der Darstellung des Atropins durch Spaltung des letzteren bildet, vielleicht auch bereits fertig gebildet in der Belladonnawurzel enthalten ist. Sollte das Rohatropin bei der ersten fractionirten Fällung durch Kaliumcarbonat noch nicht in genügender Reinheit — von gelblich-weisser Farbe — abgeschieden werden, so ist dasselbe vor der Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol in schwefelsäurehaltigem Wasser zu lösen und nach der Filtration von Neuem durch Kaliumcarbonat fractionirt zu fällen.

Die Darstellung von Atropin aus den Samen des Stechapfels, des sogenannten Daturins, ist in gleicher Weise auszuführen, wie aus der Belladonnawurzel. Da der Stechapfelsamen jedoch etwas beträchtlichere Mengen von Hyoscyamin enthält als die Belladonnawurzel, so ist die Rohbase mit Sorgfalt in der oben angedeuteten Weise aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren. Das Hyoscyamin bleibt, gemengt mit Atropin etc., alsdann in den Mutterlaugen.

Aus den alkalischen Mutterlaugen lässt sich das darin noch enthaltene Atropin in der Weise gewinnen, dass man dieselben mit einem gleichen Volume Aether ausschüttelt und der ätherischen Lösung das Atropin durch Schütteln mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, wieder entzieht. Die so erzielte Lösung ist alsdann eventuell durch etwas reine Thierkohle zu entfärben, hierauf von Neuem mit Kaliumcarbonat alkalisch zu machen, abermals mit Aether auszuschütteln und schliesslich die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung zu überlassen.

In einer ähnlichen Weise wie aus den Mutterlaugen kann auch das Atropin aus der frischen Belladonnapflanze oder deren frischer Wurzel gewonnen werden. Zu diesem Zwecke werden 20 Thle. frischen, in der Blüthe stehenden Belladonnakrautes oder nur der frischen Wurzel mit 1 Thl. Wasser in einem steinernen Mörser zerstossen, alsdann ausgepresst und dieselben Operationen mit 3 Thln. Wasser wiederholt. Die gemischten Flüssigkeiten werden hierauf bis auf etwa 80° C. erwärmt, colirt, bei mässiger Wärme bis auf 2 Thle. eingedampft und mit 4 Thln. Alkohol gemischt. Nach 24 stündigem Stehen wird die Mischung colirt, nach dem Absetzen filtrirt, durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt. Die weitere Behandlung dieser ätherischen, bezüglich Chloroformauszüge, geschieht wie oben erörtert.

Eigenschaften. Das Atropin bildet farblose, geruchlose, durchscheinende, glänzende, oft mehrere Millimeter lange, säulenförmige oder spiessige Krystalle, oder zu Büscheln vereinigte, glänzende Nadeln. Es schmilzt bei 115 bis 115,5° C. zu einer farblosen, beim Erkalten allmälig wieder krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen

findet unter Entwickelung alkalisch reagirender Dämpfe tiefer greifende Zersetzung statt. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich (etwa 1:600), etwas mehr wird es von kochendem Wasser aufgelöst, ohne dass sich jedoch beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung etwas wieder ausscheidet. Eine derartige Lösung reagirt stark alkalisch und besitzt einen unangenehm bitteren, lange anhaltenden Geschmack. In Alkohol, Chloroform und Amylalkohol ist das Atropin sehr leicht löslich, weniger in Aether (1:50) und Benzol (1:50), kaum in Petroleumäther. Die alkoholische Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl schwach nach links. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich in geringer Menge.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Atropin ohne Färbung auf; beim Erwärmen tritt eine Braunfärbung ein. Erwärmt man einige Milligramm Atropin oder Atropinsalz mit concentrirter Schwefelsäure, bis sich die Mischung anfängt braun zu färben, und fügt alsdann sogleich ein gleiches Volum Wasser zu, so entwickelt die aufschäumende Flüssigkeit einen süsslichen, an Schlehenblüthe und an Spiraea erinnernden Geruch. Sicherer gelingt diese für das Atropin charakteristische Reaction (mit weniger als 0,001 g), wenn man dasselbe zunächst in einem Reagensglase bis zum Auftreten weisser Nebel erhitzt, alsdann etwa 1,5 g concentrirte Schwefelsäure zufügt, die Mischung bis zur beginnenden Bräunung erwärmt und hierauf sofort etwa 2 g Wasser zusetzt. Fügt man zu der heissen Mischung ein Körnchen Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat, so entwickelt sich ein etwas anderer, mehr an Bittermandelöl erinnernder Geruch. Concentrirte Salpetersäure löst das Atropin zwar ohne Färbung auf, jedoch führt sie dasselbe unter Abspaltung von Wasser in Apoatropin: $C^{17}H^{21}NO^{2}$, über. Letzteres bildet farblose, bei 60 bis 62° C. schmelzende Prismen, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen. Rauchende Salzsäure spaltet das Atropin, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch und vollständig bei 100 bis 130° C., in Tropin: $C^{8}H^{15}NO$, und in Tropasäure: $C^{9}H^{10}O^{3}$ (s. S. 755):

$$C^{17}H^{23}NO^{3} + H^{2}O = C^{8}H^{15}NO + C^{9}H^{10}O^{3}.$$

Ein Theil der gebildeten Tropasäure geht durch Abspaltung von Wasser in Atropa- und in Isoatropasäure (s. S. 769) über.

Das Tropin: $C^{8}H^{15}NO$, bildet weisse, seidenglänzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 63° C. schmelzende, unzersetzt flüchtige (bei 230° C.), hygroskopische Nadeln von stark alkalischer Reaction. Während das Atropin und seine Salze die Pupille stark erweitern, wenn sie in Lösung dem Auge applicirt werden, besitzt das Tropin und seine Salze diese Eigenschaft nicht. Das Tropin ist eine starke einsäurige, und zwar tertiäre Base, deren Salze meist krystallisirbar sind. Wird das Tropin mit rauchender Salzsäure auf 180° C. oder mit verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure auf 220° C. erhitzt, so wird es unter Abspaltung von Wasser in Tropidin: $C^{8}H^{13}N$, übergeführt. Letzteres ist ein farbloses, coniinartig riechendes, bei 162 bis 163° C. siedendes Oel von 0,9665 specif. Gew. bei 0°.

Wird das tropasaure Tropin: $C^8H^{15}NO, C^9H^{10}O^3$, längere Zeit mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure im Wasserbade erwärmt, so geht dasselbe unter Abspaltung von Wasser wieder in Atropin über. Die Tropinsalze der Benzoësäure, Salicylsäure, Mandelsäure etc. verhalten sich ähnlich wie das der Tropasäure; die aus denselben durch Wasserabspaltung erzeugten Verbindungen werden als Tropeïne (s. unten) bezeichnet.

Wird das Atropin mit einer Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich Benzoësäure. Chlor und Brom wirken zersetzend auf das Atropin ein. Jod-Jodkalium ruft in der wässerigen Lösung der Atropinsalze einen rothbraunen Niederschlag hervor, der sich nach einiger Zeit in blaugrüne, metallglänzende Blättchen von jodwasserstoffsaurem Atropintetrajodid: $C^{17}H^{23}NO^3J^4$, HJ, verwandelt. Wird eine äther-weingeistige Lösung von Atropin mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100° C. erhitzt, so scheidet sich krystallinisches Aethylatropiniumjodid: $C^{17}H^{23}NO^3, C^2H^5J$, ab, aus welchem durch Behandlung mit Silberoxyd syrupförmiges Aethylatropiniumhydroxyd: $C^{17}H^{23}NO^3.C^2H^5.OH$, gebildet wird. Das Atropin trägt somit den Charakter einer tertiären Base (s. S. 525).

Durch Kochen mit Barythydratlösung wird das Atropin in Tropin und Atropasäure (s. S. 769) gespalten:

$$C^{17}H^{23}NO^3 = C^8H^{15}NO + C^9H^8O^2.$$

In ähnlicher Weise wirkt auch kochende Natronlauge und zum Theil auch Wasser, wenn es mit Atropin längere Zeit auf 130° C. erhitzt wird. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Atropin und seine Salze durch Einwirkung von Wasser und Luft allmälig eine Zersetzung.

Nachweis des Atropins in toxicologischen Fällen. Bei der Abscheidung des Atropins in toxicologischen Fällen ist die Anwendung ätzender Alkalien und alkalischer Erden, sowie starker Mineralsäuren zu vermeiden, da hierdurch eine theilweise Spaltung in Tropin etc. bewirkt werden kann. Es ist ferner zu beachten, dass beim Abdampfen von wässerigen und amylalkoholischen Atropinlösungen sich kleine Mengen der freien Base verflüchtigen können. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält sich das Atropin in folgender Weise: Platinchlorid und Pikrinsäure erzeugen in 0,5 ccm einer 1 : 1000 bereiteten salzsauren Lösung keine Fällung mehr; bei einer Verdünnung von 1 : 100 scheiden sich auf Zusatz von Platinchlorid allmälig monokline Krystalle von Atropinplatinchlorid, durch Pikrinsäure (im Ueberschusse) gelbe Blättchen von pikrinsaurem Atropin ab. Lösungen von Goldchlorid, Quecksilberjodid-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure und Jod-Jodkalium bewirken noch in einer Verdünnung von 1 : 1000; Jod-Jodkalium und Phosphomolybdänsäure noch in einer solchen von 1 : 10000 (bei 0,5 ccm) Fällungen. Da es an empfindlichen chemischen Atropinreactionen fehlt, so ist in toxicologischen Fällen in erster Linie das charakteristische Verhalten desselben gegen die Pupille des Auges zum Nachweise zu benutzen. Die Pupillenerweiterung tritt noch durch einen Tropfen einer 1 : 130000 verdünnten Atropinlösung ein.

Das Atropin findet in Gestalt seiner Salze als Mydriaticum in der Augenheilkunde Verwendung.

Salze des Atropins.

Das Atropin ist eine starke einsäurige Base, welche die Säuren neutralisirt. Die hierbei entstehenden Salze sind in Wasser und in Alkohol löslich, nicht dagegen in Aether. Die Salze des Atropins zeichnen sich meist nicht durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Ihre wässerigen Lösungen erleiden bei längerer Aufbewahrung eine Zersetzung.

Salzsaures Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3, HCl$, bildet feine, weisse, nadelförmige Krystalle, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Darstellung desselben entspricht der des Sulfats. Mit Platinchlorid vereinigt es sich zu wohl ausgebildeten, monoklinen Krystallen $(C^{17}H^{23}NO^3, HCl)^2 + PtCl^4$, wenn die mit Platinchlorid versetzte Lösung (1:100) der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Mit Goldchlorid liefert es ein gelbes, pulveriges, bei 136 bis 138° C. schmelzendes, in kochendem Wasser erweichendes Doppelsalz: $C^{17}H^{23}NO^3, HCl + AuCl^3$.

Schwefelsaures Atropin: $(C^{17}H^{23}NO^3)^2H^2SO^4$.

($C^{17}H^{23}NO^3$: 85,50; H^2SO^4: 14,50.)

Atropinum sulfuricum, Atropinsulfat.

Darstellung. 1 Thl. reiner Schwefelsäure wird unter sorgfältiger Vermeidung der Erwärmung mit 10 Thln. absoluten Alkohols gemischt und mit zerriebenem, zuvor sorgfältig gereinigtem, krystallisirtem Atropin (etwa 6 Thln.) genau neutralisirt. Die so erzielte klare Lösung wird alsdann in einem verschliessbaren, geradwandigen Gefässe mit dem vierfachen Volumen wasserfreien Aethers überschichtet und an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. In dem Maasse, wie sich die beiden Flüssigkeitsschichten mit einander mischen, scheidet sich das Atropinsulfat krystallinisch ab. Der ausgeschiedene Krystallbrei ist schliesslich zu sammeln, mit wenig wasserfreiem Aether zu waschen und bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen. Die Darstellung des Atropinsulfats kann auch in der Weise bewirkt werden, dass man das zu neutralisirende Atropin in wasserfreiem Aether löst und diese Lösung bis zur Neutralisation tropfenweise mit einem Gemische von 1 Thl. reiner Schwefelsäure mit 10 Thln. absoluten Alkohols versetzt.

10 Thle. Atropin liefern der Theorie nach 11,69 Thle. Atropinsulfat.

Eigenschaften. Das Atropinsulfat bildet feine, rein weisse, nadelförmige Kryställchen oder ein rein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich in etwa der gleichen Menge Wasser und absoluten Alkohols, sowie in der dreifachen Menge Alkohol von 90 bis 91 Proc. zu einer neutralen Flüssigkeit löst. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es kaum löslich. Die Lösungen des Atropinsulfats besitzen einen bitteren, anhaltend kratzenden Geschmack. Es schmilzt bei 187° C.

Anwendung. Das Atropinsulfat ist dasjenige Atropinpräparat, welches in der Augenheilkunde fast ausschliesslich als Mydriaticum zur Anwendung gelangt.

Prüfung. Die verschiedenartige Wirkungsweise, welche besonders früher und zum Theil auch noch jetzt die im Handel befindlichen Atropinsulfate zeigen, ist im Wesentlichen auf kleinere oder grössere Beimengungen von Tropinsulfat, Belladonninsulfat und vielleicht von Sulfaten noch anderer, in der Belladonna enthaltener Basen zurückzuführen, welche sich bei ungenügender Reinigung des als Ausgangsmaterial benutzten freien Atropins dem Atropinsulfate beimengen. Das unter den Belladonna- und Daturabasen vorkommende Hyoscyamin, welches, soweit bis jetzt bekannt, mindestens sehr ähnlich, wenn nicht ebenso wie das Atropin wirkt, dürfte kaum von Einfluss sein auf die Wirkungsweise der käuflichen Atropinsulfate. Auch die Gefahr einer Verunreinigung des Atropinsulfats mit Belladonninsulfat, falls letzteres sich noch als ein chemisches Individuum erweisen sollte, ist ausgeschlossen, sobald zur Darstellung des Atropinsulfats nur eine Base zur Anwendung gelangt, die durch wiederholte Umkrystallisation zunächst in farblose, spiessige, bei 115 bis 115,5° C. schmelzende Krystalle verwandelt ist.

Die Reinheit des Atropinsulfats ergiebt sich zunächst durch das Aeussere (s. oben), sowie durch die klare und neutrale Löslichkeit in Wasser und in Alkohol. Von reiner concentrirter Schwefelsäure werde es ohne Färbung gelöst; eine solche mache sich auch nicht bemerkbar, wenn man zu dieser Lösung etwas Salpetersäure zufliessen lässt. Die wässerige Lösung des Präparats (1 : 100) werde durch Ammoniak nicht getrübt: Belladonnin und andere fremde Basen.

Valeriansaures Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3, C^5H^{10}O^2 + \frac{1}{2}H^2O$.

Atropinum valerianicum, Atropinvalerianat.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man 28 g reinen Atropins und 10 g vollkommen entwässerter, bei 175° C. siedender Valeriansäure in 20 ccm absoluten Alkohols, mischt alsdann die klare Flüssigkeit mit der 10 fachen Menge wasserfreien Aethers, stellt hierauf die Mischung in einem gut verschlossenen, geradwandigen Gefässe einige Zeit an einen möglichst kühlen Ort und setzt sie schliesslich einer Temperatur unter 0° aus. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle sind alsdann zu sammeln, mit wenig wasserfreiem Aether abzuspülen und schliesslich bei möglichst niedriger Temperatur an einem völlig trocknen Orte zu trocknen.

Das valeriansaure Atropin bildet leicht zersetzbare, farblose, hygroskopische, feine Krystalle oder leichte, weisse, krystallinische Krusten, welche schwach nach Valeriansäure riechen. In Wasser und in Alkohol löst es sich in jedem Mengenverhältnisse zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit. In absolutem Aether ist es unlöslich. Es erweicht schon etwas über 20° C. und schmilzt bei 42° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht wieder krystallinisch erstarrt.

Das Atropinvalerianat hat zeitweilig eine beschränkte Anwendung in der Augenheilkunde gefunden.

Salicylsaures Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3, C^7H^6O^3$, bereitet durch Neutralisation einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure mit Atropin, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser nicht gerade leicht lösliches Pulver.

Homatropin: $C^{16}H^{21}NO^3$.

Syn.: *Homatropinum*, Oxytoluyltropeïn.

Von den zahlreichen Tropeïnen (s. S. 973) hat nur das Oxytoluyltropeïn oder Homatropin eine arzneiliche Anwendung gefunden. Dasselbe besitzt eine ebenso stark pupillenerweiternde Wirkung wie das Atropin, dieselbe geht jedoch bereits nach 12 bis 24 Stunden vorüber, wogegen die des Atropins etwa acht Tage anhält.

Zur Darstellung des Homatropins wird das Atropinsalz der Mandelsäure (s. S. 754) mehrere Tage lang auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure erhitzt, alsdann die klare Lösung durch Kaliumcarbonat gefällt und das ausgeschiedene Oel durch Chloroform ausgeschüttelt:

$$\underset{\text{mandels. Tropin}}{C^8H^{15}NO, C^8H^8O^3} = H^2O + \underset{\text{Homatropin.}}{C^{16}H^{21}NO^3}$$

Zur weiteren Reinigung führt man das nach dem Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibende Oel, nach dem Lösen in verdünnter Salzsäure, durch Fällung mittelst Goldchlorid-, bezüglich Pikrinsäurelösung in das Golddoppelsalz, bezüglich in das Pikrat des Homatropins über, reinigt diese Verbindungen durch Umkrystallisation aus heissem Wasser und scheidet daraus schliesslich die Base wieder ab. Aus der reinen Goldverbindung lässt sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff leicht das reine Homatropinchlorhydrat gewinnen. Aus dem Pikrat kann die freie Base durch Lösen in so viel heissen Wassers, dass das Salz in der Kälte gelöst bleibt, Versetzen der Lösung mit überschüssigem Kaliumcarbonat und Ausschütteln der Flüssigkeit mit Chloroform leicht abgeschieden werden. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung mittelst frisch geglühten Kaliumcarbonats und Abdestilliren des Lösungsmittels verbleibt das Homatropin als ein Oel, welches nur sehr schwer in Krystalle verwandelt werden kann. Letztere bilden farblose, bei 93,5 bis 98,5° C. schmelzende, hygroskopische Prismen.

Das bromwasserstoffsaure Homatropin: $C^{16}H^{21}NO^3$, HBr, lässt sich leicht krystallinisch erhalten, so dass es direct aus der rohen Base dargestellt werden kann. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es farblose, zu Warzen vereinigte Krystallgruppen.

Auch das salzsaure Homatropin kann nach längerem Stehen aus sehr concentrirter Lösung krystallisirt erhalten werden. Das Golddoppelsalz: $C^{16}H^{21}NO^3$, HCl + $AuCl^3$, scheidet sich meist ölig ab, erstarrt aber bald krystallinisch und lässt sich dann aus heissem Wasser umkrystallisiren.

Das schwefelsaure Homatropin: $(C^{16}H^{21}NO^3)^2H^2SO^4$, wird entsprechend dem Atropinsulfat dargestellt. Es bildet seidenglänzende Nadeln, welche aus Wasser umkrystallisirt werden können.

Hyoscyamin: $C^{17}H^{23}NO^3$.

Das Hyoscyamin ist im Jahre 1833 von Geiger und Hesse entdeckt und später besonders von Reichardt und Höhn, sowie von Ladenburg näher untersucht worden.

Das Hyoscyamin findet sich neben dem mit ihm isomeren Hyoscin und, wie es scheint, auch neben Atropin in den Samen und den Blättern von *Hyoscyamus niger*. Es kommt ferner vor in den Blättern der *Duboisia myoporoides*

(Duboisin), sowie neben Atropin in der Belladonnawurzel und in dem Stechapfelsamen.

Die Darstellung des Hyoscyamins geschieht aus dem Bilsenkrautsamen in einer ähnlichen Weise, wie die des Atropins aus der Belladonnawurzel (s. S. 870). Da das Hyoscyamin durch Kaliumcarbonat nicht vollständig ausgefällt wird, so ist zur vollständigen Gewinnung desselben die alkalische Mutterlauge wiederholt mit Aether oder Chloroform auszuschütteln (vergl. S. 871).

Das Hyoscyamin krystallisirt in farblosen, lockeren, seidenglänzenden, bei 108,5° C. schmelzenden, alkalisch reagirenden Nadeln. Sein Krystallisationsvermögen ist geringer als das des Atropins. In Wasser und verdünntem Alkohol ist es löslicher als jenes, es verbleibt daher bei der Atropindarstellung aus Belladonna und Datura in den Mutterlaugen. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich bisweilen als Gallerte ab. In Aether und Chloroform ist das Hyoscyamin leicht löslich. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält sich das Hyoscyamin im Wesentlichen ebenso wie das Atropin. Auch in der Wirkungsweise als Mydriaticum unterscheidet es sich nicht wesentlich davon. Durch Erhitzen mit Salzsäure, sowie beim Kochen mit Barytwasser wird das Hyoscyamin ebenso wie das Atropin in Tropin (früher Hyoscin genannt) und in Tropasäure (Hyoscinsäure), bezüglich Atropasäure gespalten. Die einfachen Salze des Hyoscyamins sind nur sehr schwer krystallisirbar. Sein Platindoppelsalz: $(C^{17}H^{23}NO^3, HCl)^2 + PtCl^4$, krystallisirt in Formen des triklinen Systems. Versetzt man die Lösung des salzsauren Hyoscyamins mit Goldchlorid, so scheidet sich zunächst ein öliger Niederschlag aus, der jedoch sehr bald krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt sich derselbe leicht in goldgelbe, stark glänzende, bei 159 bis 160° C. schmelzende Blätter: $C^{17}H^{23}NO^3, HCl + AuCl^3$, verwandeln, die in kochendem Wasser nicht schmelzen und deren Lösung weder beim Kochen noch am Lichte reducirt wird.

Hyoscin: $C^{17}H^{23}NO^3$.

Die Mutterlaugen, welche bei der Darstellung des Hyoscyamins aus Bilsenkrautsamen resultiren, enthalten eine nicht krystallisirbare, mit dem Atropin und Hyoscyamin isomere Base, das Hyoscin. Zur Isolirung dieses Alkaloids führt man jene Mutterlaugen durch Lösen in verdünnter Salzsäure in Chlorhydrate über und fällt sie alsdann durch Zusatz von Goldchlorid als Golddoppelsalze aus. Durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Wasser gelingt es das schwerer lösliche, in gut ausgebildeten, mässig glänzenden, breiten, gelben Prismen (Schmelzp. 196 bis 198° C.) krystallisirende Hyoscingoldchlorid: $C^{17}H^{23}NO^3, HCl + AuCl^3$, von dem leichter löslichen, in den Mutterlaugen verbleibenden Hyoscyamingoldchlorid zu trennen. Nach dem Zerlegen des Hyoscingoldchlorids mit Schwefelwasserstoff, Versetzen der concentrirten Lösung des dabei resultirenden Chlorhydrats mit Kaliumcarbonat, Ausschütteln der Mischung mit Chloroform und Abdestilliren letzteren Lösungsmittels verbleibt das Hyoscin als ein zäher, nicht krystallisirender Syrup. Die qualitativen Reactionen des Hyoscins sind denen des Hyoscyamins und Atropins ähnlich. Auch die mydriatische Wirkung des Hyoscins ist mindestens ebenso stark wie die des Atropins. Durch mehrstündiges Erwärmen des Hyoscins mit concentrirtem Barytwasser auf 60° wird dasselbe in Tropasäure: $C^9H^{10}O^3$, und in Pseudotropin: $C^8H^{15}NO$, gespalten. Das Pseudotropin unterscheidet sich

von dem ihm isomeren Tropin durch den Siedepunkt (243° C.) und durch die Krystallform der Platin- und Golddoppelsalze.

Das Hyoscyamin und das Hyoscin haben in der jüngsten Zeit eine arzneiliche Anwendung, besonders in der Augenheilkunde, gefunden.

Das in der Augenheilkunde ebenfalls angewendete, in den Blättern der australischen Solanee *Duboisia myoporoides* neben amorphen Basen enthaltene Duboisin ist nach Ladenburg im reinen Zustande identisch mit Hyoscyamin.

Belladonnin: $C^{17}H^{23}NO^{3}$ (?), soll in Gestalt von öligen, beim Erkalten harzartig erstarrenden Tropfen ungelöst bleiben, wenn Rohatropin (aus Belladonna dargestellt) mit Barytwasser gekocht wird. Das Atropin wird hierbei in Atropasäure und Tropin gespalten, Producte, welche beide in Lösung gehen.

Das käufliche Belladonnin scheint ein Gemisch von nicht krystallisirenden Basen der Belladonna mit wechselnden Mengen von Tropin, Atropin und vielleicht auch Hyoscyamin zu sein.

Solanin: $C^{42}H^{73}NO^{15}$.

Das Solanin ist im Jahre 1820 von Desfosses in den Beeren von *Solanum nigrum* entdeckt und später besonders von Zwenger und Kindt, sowie Hilger und Martin näher untersucht worden.

Das Solanin findet sich in den Knollen, den Blättern, den Früchten und besonders in den während der Frühlingsmonate hervorschiessenden Keimen der Kartoffel (*Solanum tuberosum*). Es kommt ferner vor in den verschiedenen Theilen des *Solanum Dulcamara* und des *S. sodomeum*, in den Früchten von *Solanum mammosum*, *S. verbascifolium*, *S. nigrum* und anderen Solanumarten, sowie in der Wurzel von *Scopoila atropoides*.

Zur Darstellung des Solanins extrahirt man frische, nicht zu lange, zuvor zerkleinerte Kartoffelkeime bei mässiger Wärme mit Essigsäure oder Weinsäure enthaltendem Wasser, presst die Masse aus, filtrirt den durch Absetzenlassen geklärten Auszug und versetzt ihn alsdann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction. Nach 24 stündigem Stehen sammelt man den ausgeschiedenen Niederschlag, wäscht ihn mit ammoniakhaltigem Wasser, presst ihn aus und kocht ihn endlich wiederholt mit Alkohol von 90 bis 91 Proc. aus. Das aus dem Filtrate auskrystallisirte Solanin ist durch wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Alkohol, eventuell unter Zusatz einer geringen Menge reiner Thierkohle, zu reinigen.

Das Solanin bildet feine, weisse, glänzende, bitter schmeckende, schwach alkalisch reagirende Nadeln, welche bei 235° C. schmelzen. In Wasser ist das Solanin fast unlöslich, auch in kaltem Alkohol ist es nur wenig löslich; reichlicher wird es von heissem Alkohol gelöst. Aether und Benzol lösen nur sehr geringe Mengen davon auf. Die heiss gesättigten Lösungen des Solanins in Alkohol oder Amylalkohol gelatiniren beim Erkalten. Concentrirte Schwefelsäure löst das Solanin orangefarben auf, eine Färbung, die bei längerem Stehen oder bei gelindem Erwärmen in Braunroth übergeht. Erdmann'sches Reagens (s. S. 923) löst es mit röthlich-gelber, allmälig in schmutzig Roth und endlich in Violett übergehender Farbe. Froehde's Reagens (s. S. 923) färbt sich mit Solanin zunächst gelbroth, dann vorübergehend kirschroth und endlich rothbraun. Fügt man zu der Lösung des Solanins in concentrirter Schwe-

felsäure tropfenweise Bromwasser (etwa ein gleiches Volumen) zu, so tritt eine rothe Streifung in der Flüssigkeit auf. Schichtet man die alkoholische Lösung des Solanins mit concentrirter Schwefelsäure, so zeigt sich an der Berührungsfläche eine rothe Zone.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure spalten das Solanin langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen in Traubenzucker und in Solanidin: $C^{26}H^{41}NO^2$. Das gebildete salzsaure bezüglich schwefelsaure Solanidin scheidet sich bei dieser Spaltung als schwer lösliches Krystallpulver ab. Das aus diesen Salzen durch Ammoniak frei gemachte und aus Aether umkrystallisirte Solanidin bildet feine, farblose, seidenglänzende, bei 208° C. schmelzende Nadeln, welche schwer in Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Aether löslich sind. Das Solanidin ist eine stärkere Base als das Solanin. Mit Säuren liefert es meist krystallisirbare, in Wasser schwer lösliche Salze. Bei längerer Berührung mit starker Salzsäure wird das Solanidin (auch das Solanin) in amorphes, hellgelbes Solanicin: $C^{50}H^{78}N^2O$ (?), und in ein in seinen Eigenschaften modificirtes Solanin verwandelt.

Kalihydrat zeigt weder im gelösten noch im geschmolzenen Zustande eine Einwirkung auf das Solanin. Das Solanin ist nur eine sehr schwache Base. Es löst sich leicht in Säuren auf und liefert damit gummiartige, nicht krystallisirende, in Wasser und in Alkohol lösliche Salze. Aus alkoholischer Lösung werden dieselben durch Aether gefällt.

Sowohl das Solanin als auch das Solanidin wirken als Gifte.

Bei dem Nachweise des Solanins in toxicologischen Fällen ist die Anwendung starker Mineralsäuren möglichst zu vermeiden. Von Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther wird es weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung aufgenommen; heisser Amylalkohol entzieht es sowohl der sauren, als auch der alkalischen Lösung. Es zeigt das Solanin in dem Verhalten gegen Lösungsmittel eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Morphin, von dem es sich jedoch sowohl in dem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien, als auch in seinen Specialreactionen (s. dort) wesentlich unterscheidet.

Zur Abscheidung des Solanins extrahirt man am geeignetsten das Untersuchungsobject mit weinsäurehaltigem Wasser, dampft den filtrirten Auszug nach Neutralisation mit gebrannter Magnesia zur Trockne ein, kocht den Rückstand mit Alkohol aus und filtrirt heiss ab. Ist die Menge des vorhandenen Alkaloids keine zu geringe, so gelatinirt der alkoholische Auszug beim Erkalten.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeigt nur Phosphomolybdänsäure das Solanin noch in sehr verdünnten Lösungen durch eine gelbe Fällung an. Wird jedoch das Solanin durch Kochen mit Salzsäure zuvor in Solanidin verwandelt, so bewirkt die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagentien charakteristische Fällungen. Ueber das Verhalten gegen Schwefelsäure etc. s. oben.

Dulcamarin: $C^{65}H^{100}N^2O^{29}$ (?), ist von Wittstein ein neben Solanin in den Stengeln von *Solanum Dulcamara* vorkommen sollendes Alkaloid genannt worden. Dasselbe soll eine blassgelbe, durchsichtige, harzartige, spröde, schwach alkalisch reagirende Masse bilden von anfänglich sehr bitterem, hinterher süssem Geschmacke.

Das als Lycin: $C^5H^{11}NO^2$, bezeichnete, in den Stengeln und Blättern des Teufelszwirns, *Lycium barbarum*, enthaltene Alkaloid ist identisch mit dem Betain (s. S. 301). Zur Darstellung wird der wässerige Auszug der Blätter mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mittelst Schwefelsäure von überschüssigem Blei befreit und nach dem Eindampfen mit so viel Phosphomolybdänsäurelösung

versetzt, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer wird alsdann mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, durch Eintrocknen mit Baryumcarbonat zersetzt und mit Alkohol ausgekocht. Der nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Syrup ist hierauf in verdünnter Salzsäure zu lösen, die Lösung zu filtriren und zur Krystallisation einzudampfen. Die ausgeschiedenen Krystalle von salzsaurem Betain sind nach dem Abpressen durch Umkrystallisation aus Alkohol zu reinigen. Die freie Base kann durch Eintrocknen des salzsauren Salzes mit kohlensaurem Baryum und Ausziehen des Rückstandes mit heissem absolutem Alkohol leicht erhalten werden. Die Darstellung des Betains aus frisch gepresstem Zuckerrübensafte kann in gleicher Weise bewirkt werden.

Alkaloide der Calabarbohnen.

Physostigmin: $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2}$, Calabarin.

Physostigmin: $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2}$

(C: 65,45; H: 7,63; N: 15,27; O: 11,65).

Physostigminum, *Eserinum*, Eserin.

Das Physostigmin ist im Jahre 1864 von Jobst und Hesse in der Calabarbohne, dem Samen von *Physostigma venenosum*, entdeckt. Es findet sich in den Cotyledonen der Samen von *Physostigma venenosum* und von *Ph. cylindrospermum* (etwa 0,1 Proc.).

Darstellung. Das frisch bereitete dünnflüssige alkoholische Extract der Calabarbohne vermischt man mit Natriumbicarbonatlösung im Ueberschusse und schüttelt das Gemisch wiederholt mit Aether aus. Die auf diese Weise erzielten ätherischen Auszüge werden hierauf gemischt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, die saure Lösung rasch vom Aether getrennt, der in der sauren Flüssigkeit gelöste Aether mittelst der Luftpumpe entfernt und die Lösung alsdann durch ein angefeuchtetes Filter filtrirt, um die letzten Reste fettartiger Substanzen zu beseitigen. Die so gewonnene, vollkommen klare Lösung vermischt man von Neuem mit einem Ueberschusse von Natriumbicarbonat, schüttelt sie hierauf abermals mit Aether aus und lässt endlich den Aether verdunsten. Sollte sich das hierbei zurückbleibende Alkaloid noch nicht in verdünnter Essigsäure klar und farblos lösen, so ist die letztere Operation zu wiederholen.

Eigenschaften. Das Physostigmin bildet eine firnissartige, im Exsiccator spröde werdende Masse, welche bei etwa 40° C. erweicht und bei 45° C. schmilzt. Es kann, ohne sich zu verändern, kurze Zeit auf 100° C. erhitzt werden, wird es jedoch längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, so färbt es sich roth und liefert dann mit Säuren rothgefärbte Lösungen. Diese Veränderung tritt sehr rasch ein, wenn man die feuchte Base auf 100° erhitzt. Das Physostigmin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in kaltem Wasser. Es ist geschmacklos, reagirt alkalisch und neutralisirt

die Säuren vollständig. Wird das Alkaloid in Wasser vertheilt und Kohlensäureanhydrid zugeleitet, so löst es sich alsbald auf, um bei gelindem Erwärmen der alkalisch reagirenden Lösung sich in farblosen Oeltröpfchen wieder abzuscheiden. Wird jedoch diese Lösung längere Zeit erhitzt, so färbt sie sich roth und es bleibt beim Verdampfen derselben eine amorphe, kirschrothe, in Aether unlösliche Masse, Rubreserin, zurück. Eine ähnliche Veränderung erleidet das Alkaloid, wenn seine wässerige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft und dem Lichte ausgesetzt wird. Die anfänglich farblosen Lösungen des Physostigmins in verdünnten Säuren färben sich bald roth; ist die Zersetzung noch nicht zu weit vorgeschritten, so können sie durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natrium sowie durch Thierkohle wieder entfärbt werden. Durch Ammoniak, Kali- und Natronhydrat, sowie durch Natriumcarbonat wird das Physostigmin aus seinen Salzlösungen abgeschieden, jedoch gleichzeitig auch unter Rothfärbung mehr oder minder stark verändert. Bei Anwendung von Natriumbicarbonat färbt sich die Flüssigkeit erst nach einigen Stunden roth.

Concentrirte Salpetersäure löst das Physostigmin mit gelber Farbe, ebenso concentrirte Schwefelsäure; die letztere Lösung färbt sich jedoch bald olivengrün. Chlorkalklösung färbt die Lösung des Physostigmins anfänglich intensiv roth, bei weiterem Zusatze findet jedoch vollständige Entfärbung statt. Fügt man der Lösung des Physostigmins in concentrirter Schwefelsäure etwas Bromwasser zu, so tritt eine rothbraune Färbung ein. Bromwasser allein ruft in der wässerigen Lösung des Alkaloids (noch 1:5000 verdünnt) einen gelblichen Niederschlag hervor.

Das Physostigmin und einige seiner Salze, besonders das salicylsaure, finden in der Augenheilkunde Anwendung, da sie selbst in sehr verdünnter Lösung, auf die Conjunctiva des Auges gebracht, die Pupille bedeutend verkleinern (noch 0,01 mg).

Bei dem Nachweise des Physostigmins in toxicologischen Fällen ist das Licht, der Zutritt der Luft, hohe Temperatur, der Zusatz freier Mineralsäuren, sowie ätzender und kohlensaurer Alkalien zu vermeiden (vergl. oben). Phosphomolybdänsäure bewirkt noch in einer Verdünnung von 1:25 000 eine Fällung, ebenso Jod-Jodkalium und Wismuthjodid-Jodkalium. Platinchlorid fällt in einer Verdünnung von 1:250 nicht mehr. Zur speciellen Charakterisirung des Physostigmins dient in erster Linie seine physiologische Wirkung.

Salze des Physostigmins.

Die Darstellung der Salze des Physostigmins ist wegen der leichten Zersetzbarkeit derselben und wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit mit wesentlichen Schwierigkeiten verknüpft.

Das schwefelsaure Physostigmin wird bereitet durch genaue Neutralisation einer Lösung von Physostigmin in absolutem Alkohol oder

in absolutem Aether mit reiner, zuvor mit absolutem Alkohol verdünnter Schwefelsäure, und möglichst rasches Verdunsten der erzielten Lösung im Vacuum. Dasselbe bildet eine amorphe, leicht zersetzbare, hygroskopische Masse. Auch das chlorwasserstoffsaure Physostigmin zeichnet sich nicht durch Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit aus. Etwas beständiger ist das bromwasserstoffsaure Physostigmin, welches in luftbeständigen, schwach gefärbten Krystallen oder krystallinischen Fragmenten erhalten werden kann.

Salicylsaures Physostigmin: $C^{15}H^{21}N^3O^2, C^7H^6O^3$.

($C^{15}H^{21}N^3O^2$: 66,59; $C^7H^6O^3$: 33,41.)

Physostigminum salicylicum, Eserinum salicylicum.

Das salicylsaure Physostigmin ist das beständigste und am leichtesten im krystallisirten Zustande zu erhaltende Salz dieses Alkaloids. Es pflegt daher dieses Salz gewöhnlich in der Augenheilkunde als Myoticum verwendet zu werden.

Darstellung. Zur Gewinnung des salicylsauren Physostigmins werden 2 Thle. Physostigmin und 1 Thl. Salicylsäure mit 30 Thln. kochenden Wassers übergossen und die klare Lösung vor Licht geschützt der Krystallisation überlassen.

Eigenschaften. Das salicylsaure Physostigmin bildet farblose, nadelförmige Krystalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in 150 Thln. Wasser und in 12 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. lösen. Das trockne Salz hält sich, selbst im Lichte, längere Zeit unverändert, wogegen sich seine wässerige oder alkoholische Lösung, selbst im zerstreuten Tageslichte, innerhalb weniger Stunden röthlich färbt.

Prüfung. Die Reinheit des salicylsauren Physostigmins ergiebt sich durch das Aeussere und durch die Löslichkeit in 12 Thln. Alkohol zu einer klaren, neutralen und farblosen Flüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure löse dasselbe zunächst ohne Färbung, erst allmälig färbe sich die Lösung gelb.

Calabarin findet sich neben Physostigmin in den Calabarbohnen. Zur Darstellung desselben versetzt man die wässerige Lösung des von Physostigmin durch Ausschütteln mit Aether befreiten Calabarbohnenextractes (s. Physostigmin) zur Entfernung fremdartiger Stoffe mit Bleiessig, dampft das Filtrat ein und extrahirt den Verdampfungsrückstand mit Alkohol. Der nach dem Verdampfen des alkoholischen Auszuges verbleibende Rückstand wird hierauf in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und daraus das Calabarin durch Phosphowolframsäure gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird alsdann mit Barytwasser zersetzt, das überschüssige Baryumhydroxyd durch Kohlensäureanhydrid gefällt, die Lösung hierauf filtrirt und verdunstet.

Das Calabarin bildet eine amorphe Masse, welche wesentlich beständiger ist als das Physostigmin, zu dem es in naher Beziehung zu stehen scheint. Vom Physostigmin unterscheidet es sich durch seine Unlöslichkeit in Aether,

durch die Unlöslichkeit seines Quecksilberjodiddoppelsalzes in Alkohol und durch seine physiologische Wirkung: es ruft bei Kaltblütlern Starrkrampf hervor.

Cytisin: $C^{20}H^{27}N^{3}O$, ist besonders in dem reifen Samen von *Cytisus Laburnum* (Goldregen) und von anderen Cytisusarten enthalten; in geringer Menge findet es sich auch in den unreifen Schoten, den Blüthen und den Blättern der erstgenannten Pflanze. Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten Samen mit schwefelsäurehaltigem Wasser kalt ausgezogen, die Auszüge mit Aetzkalk beinahe neutralisirt und nach dem Absetzen des Niederschlags das Filtrat davon mit Bleiessig ausgefällt. Nach abermaliger Filtration befreit man hierauf die klare Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefelsäure von Blei, sättigt dieselbe sodann mit Natriumcarbonat, dampft nach nochmaliger Filtration auf ein kleines Volum ein und fällt das Cytisin durch Gerbsäure aus, indem man gleichzeitig so viel Natriumcarbonat zusetzt, dass die Flüssigkeit schwach alkalische Reaction behält. Um alles Cytisin zu gewinnen, ist es erforderlich das Filtrat vom Gerbsäureniederschlage nach abermaliger Ausfällung mit Bleiessig nochmals in der gleichen Weise zu behandeln. Die so erzielten Gerbsäureniederschläge werden hierauf sogleich mit überschüssiger, geschlämmter Bleiglätte im Wasserbade eingetrocknet, der gepulverte Rückstand mit kochendem Alkohol erschöpft, der Auszug zum Syrup eingedampft und letzterer sodann mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction und mit dem 6- bis 8 fachen Volum absoluten Alkohols versetzt. Nach einigen Stunden filtrirt man von ausgeschiedenem Harz ab und überlässt die Flüssigkeit mehrere Tage der Ruhe. Das ausgeschiedene salpetersaure Cytisin ist durch Umkrystallisation aus heissem Wasser zu reinigen, daraus durch concentrirteste Kalilauge die freie Base abzuscheiden und letztere endlich aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren.

Das Cytisin bildet eine weisse, strahlig-krystallinische, geruchlose, stark alkalisch reagirende, giftige Masse, welche bei 154,5° C. schmilzt. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es ohne Zersetzung. In Wasser und Alkohol löst es sich in jedem Verhältnisse, dagegen wird es von absolutem Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol so gut wie gar nicht gelöst. Das Cytisin ist eine der stärksten Pflanzenbasen. Seine Salze sind, mit Ausnahme des salpetersauren, welches in dicken Prismen krystallisirt, meist zerfliesslich. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es ohne Färbung auf. Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium und Quecksilberjodid-Jodkalium fällen dasselbe noch in sehr starker Verdünnung.

Als Angelin: $C^{20}H^{26}N^{2}O^{6}$ (?), ist ein Alkaloid bezeichnet worden, welches sich im fast reinen Zustande als harzartige Masse im Splinte älterer Exemplare von *Fereira spectabilis*, eines in den Wäldern von Rio de Janeiro sehr verbreiteten Baumes, abscheidet. Durch Abwaschen des Rohalkaloids, des sogenannten Angelin-Pedraharzes, mit Wasser, Auflösen des Rückstandes in verdünnter Salzsäure, Eindampfen zur Krystallisation und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser wird das Hydrochlorat der Base in reinem Zustande erhalten. Durch Auflösen dieses Salzes in kochendem Wasser und Erkaltenlassen der erzielten Lösung scheidet sich das freie Angelin in weissen, glänzenden, geschmacklosen Nadeln ab, welche wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, etwas leichter sich in heissem Wasser, sehr leicht in kaustischen Alkalien lösen. Das Angelin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser und Alkohol zerlegt werden.

Vicin: $C^{28}H^{51}N^{11}O^{21}$ (?), ist neben Convicin: $C^{10}H^{14}N^{3}O^{7} + H^{2}O$ (?), in dem Samen der Wicke, *Vicium sativum*, enthalten. Zur Darstellung des Vi-

cins lässt man gepulverte Wickensamen bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang mit schwefelsäurehaltigem Wasser stehen, presst alsdann die Masse aus und versetzt den geklärten Auszug mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction. Nach abermaliger Filtration dampft man hierauf die Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein, kocht den Verdampfungsrückstand mit Alkohol von 85 Proc. aus und sammelt das beim Erkalten auskrystallisirende Vicin. Das Convicin verbleibt in der Mutterlauge; es scheidet sich erst aus nachdem dieselbe zum Syrup eingedampft ist.

Das Vicin krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol sind. Es schmilzt gegen 180° C. unter Zersetzung; in verdünnten Säuren und verdünnten Aetzalkalien ist es leicht löslich. Kocht man das Vicin mit Säuren oder mit verdünnter Kalilauge und versetzt die saure oder sauer gemachte Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid und übersättigt dann mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblau.

Das Convicin krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in rhombischen, glänzenden Blättchen. Es löst sich kaum in verdünnter Schwefelsäure und wird von kochender verdünnter Kalilauge nicht verändert.

Lupinin: $C^{21}H^{40}N^2O^2$, ist in den Samen (0,4 Proc.) und in geringer Menge auch in dem Kraute von *Lupinus luteus* neben anderen, dem Anscheine nach flüssigen Basen enthalten. Zur Darstellung der Lupinenalkaloide werden die zerkleinerten Samen mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahirt, die Auszüge alsdann durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit Aetzkali stark alkalisch gemacht und wiederholt mit Petroleumäther ausgezogen. Zur Entfernung von Fett und Farbstoff schüttelt man hierauf die Petroleumätherauszüge mit Salzsäure, macht die salzsaure Lösung sodann mit Aetzkali alkalisch und schüttelt sie mit Aether aus. Unterwirft man schliesslich die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende ölige Masse im Wasserstoffstrome der directen Destillation, so geht zunächst bei 255 bis 257° C. das Lupinin über, während die übrigen Basen erst bei höherer Temperatur überdestilliren. Das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Lupinin ist durch Umkrystallisation aus wasserfreiem Aether zu reinigen.

Das Lupinin bildet farblose, fruchtartig riechende, bitter schmeckende, wenig giftig wirkende, bei 67 bis 68° C. schmelzende, rhombische Krystalle, welche in heissem Wasser weniger löslich sind als in kaltem. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich. Die Lösungen des Lupinins drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links. Es siedet bei 255 bis 257° C. Das Lupinin ist eine zweisäurige, und zwar tertiäre Base, deren Salze gut krystallisiren. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 190° C. wird das Lupinin in das in quadratischen Tafeln krystallisirende Anhydrolupinin: $C^{21}H^{38}N^2O$, verwandelt. Durch Einwirkung wasserentziehender Agentien geht letzteres in das flüssige Dianhydrolupinin: $C^{21}H^{36}N^2$, über.

Rutaceenbasen.

Harmalin: $C^{13}H^{14}N^2O$, Harmin: $C^{13}H^{12}N^2O$, Pilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, Jaborin.

Harmalin: $C^{13}H^{14}N^2O$, findet sich gemeinsam mit dem Harmin: $C^{13}H^{12}N^2O$, in der Samenschale von *Peganum Harmala,* einer südrussischen Steppenpflanze. Der Gesammtalkaloidgehalt der Samen beträgt etwa 4 Proc., wovon das Harmalin beinahe $^2/_3$ ausmacht. Zur Darstellung dieser Basen extrahirt man die zerkleinerten Samen mit salzsäurehaltigem Wasser, stumpft in dem Auszuge die freie Säure durch Soda ab und versetzt ihn mit einer reichlichen Menge von Chlornatriumlösung, wodurch Harmalin und Harmin als salzsaure Salze gefällt werden. Der Niederschlag wird mit Kochsalzlösung ausgewaschen, in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und bei 50 bis 60° C. unter Umrühren mit soviel Ammoniak versetzt, bis sich ein Niederschlag zu bilden beginnt. Letzterer, im Wesentlichen aus Harmin bestehend, vermehrt sich bei fortgesetztem Rühren. Findet eine Vermehrung nicht mehr statt, so wird er abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak zur Gewinnung des Harmalins vollständig ausgefällt. Nach abermaligem Lösen des Rohharmalins in verdünnter Essigsäure, Wiederabscheiden desselben durch Kochsalz und Zerlegen des Chlorhydrats durch Kalilauge wird dasselbe aus siedendem Alkohol bei Luftabschluss umkrystallisirt. Das Harmin wird durch Lösen in verdünnter Säure, abermalige partielle Fällung mit Ammoniak und schliessliche Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt.

Das Harmalin bildet farblose, schwach bitter schmeckende, den Speichel gelb färbende, rhombische Krystalle, welche schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leicht in siedendem Alkohol löslich sind. Das Harmalin neutralisirt die Säuren unter Bildung gelb gefärbter, krystallisirbarer Salze, die sich leichter in reinem als in säure- oder salzhaltigem Wasser lösen. Wird salpetersaures Harmalin in alkoholischer Lösung mit Salzsäure gekocht, so krystallisirt salzsaures Harmin beim Erkalten aus.

Das Harmin krystallisirt in farblosen, glänzenden, rhombischen Prismen, welche wenig in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leichter in kochendem Alkohol löslich sind. Die Salze des Harmins, welche meist krystallisirbar sind, sind farblos oder schwach gelb gefärbt.

Pilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2$.

(C: 63,46; H: 7,69; N: 13,46; O: 15,39.)

Pilocarpinum.

Geschichtliches. Das Pilocarpin ist im Jahre 1875 von Gerrard und Hardy als der wirksame Bestandtheil der Jaborandiblätter entdeckt und später besonders von Kingzett, Poehl sowie von Harnack und Meyer näher untersucht worden.

Vorkommen. Das Pilocarpin findet sich, wie es scheint, neben einem zweiten, leicht aus dem ersteren entstehenden Alkaloide, dem

Jaborin, sowohl in den ächten Jaborandiblättern, den Blättern von *Pilocarpus pennatifolius*, einer in Brasilien heimischen Rutacee, als auch in den unächten Jaborandiblättern, den Blättern von *Piper reticulatum* und von anderen Piperarten. Auch andere Pilocarpusarten scheinen Pilocarpin in wechselnden Quantitäten zu enthalten. Die grösste Ausbeute an Pilocarpin (etwas über 1 Proc.) scheinen die behaarten Jaborandiblätter zu liefern.

Darstellung. Zur Gewinnung des Pilocarpins erschöpft man nach Gerrard die zerkleinerten Jaborandiblätter mit Alkohol von 84 Proc., welchem 1 Proc. starken Ammoniaks zugesetzt ist, neutralisirt die Auszüge mit Weinsäure, destillirt den Alkohol ab und nimmt den Destillationsrückstand mit ammoniakalischem Weingeist auf. Die filtrirte Lösung wird hierauf abermals von Alkohol befreit und dem wässerigen Rückstande das Pilocarpin durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende freie Base wird alsdann durch genaue Neutralisation mit Salpetersäure in das Nitrat verwandelt und letzteres durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem absolutem Alkohol gereinigt.

Zur Extraction des Pilocarpins aus den zerkleinerten Jaborandiblättern kann auch Alkohol von 80 Proc. verwendet werden, der mit 1 Proc. Salzsäure versetzt ist, jedoch ist das Eindampfen der erzielten Auszüge bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, anderenfalls ein Theil des Pilocarpins in Jaborin und andere Producte zersetzt wird. Aus dem durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem absolutem Alkohol gereinigten Pilocarpinnitrat ist endlich die freie Base nach Uebersättigung mit Ammoniak durch Ausschütteln mit Chloroform abzuscheiden.

Eigenschaften. Das Pilocarpin ist bei gewöhnlicher Temperatur eine halbflüssige, klebrige, nicht flüchtige, alkalisch reagirende Masse, welche wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Benzol ist. Die Lösungen des Pilocarpins, ebenso die seiner Salze drehen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Das Alkaloid neutralisirt die Säuren und liefert damit meist krystallisirbare Salze. Concentrirte Schwefelsäure löst das Pilocarpin ohne Färbung auf; fügt man dieser Lösung eine geringe Menge Kaliumdichromat zu, so tritt zunächst eine bräunlich-grüne, alsbald in ein ziemlich beständiges Grün übergehende Färbung auf. Wird das reine Pilocarpin mit überschüssigem Aetzkali der trocknen Destillation ausgesetzt, so tritt als Destillationsproduct Trimethylamin: $N(CH^3)^3$, auf; ein coniinartiger Körper wird hierbei nach Harnack und Meyer, entgegen den Angaben von Poehl, nicht gebildet. Unterwirft man das rohe Pilocarpin für sich allein der Destillation, so treten als Zersetzungsproducte Pyridinbasen (s. S. 908) von nicht näher bekannter Zusammensetzung auf. Wird jedoch das Rohalkaloid mit überschüssigem Aetzkali destillirt, so gehen bei 160° C. kleine Mengen einer flüchtigen Base über, welche anscheinend mit dem Coniin: $C^8H^{17}N$, identisch ist. Letztere Basis wird hierbei jedoch nicht aus dem Pilocarpin selbst, sondern wahrscheinlich nur aus einem Zersetzungs- oder Umsetzungsproducte desselben, vielleicht aus dem Jaborin, gebildet. Seiner chemischen Natur nach ist das Pilocarpin ein tertiäres

Diamin. Ob dasselbe in irgend welcher Beziehung zum Nicotin steht, ist noch zweifelhaft. Das freie Pilocarpin und zum Theil auch seine Salze zeichnen sich durch leichte Zersetzbarkeit und leichte Umwandlung in Jaborin aus. Schon das Eindampfen in saurer Lösung genügt, um kleine Mengen von Jaborin aus dem Pilocarpin zu erzeugen. Beträchtlichere Mengen werden davon gebildet, wenn das Pilocarpin für sich, oder mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wird. Neben Jaborin treten bei diesen Zersetzungen meist auch Pyridinbasen (s. S. 908) und harzartige Producte auf.

Anwendung. Das Pilocarpin findet besonders in Gestalt seines salzsauren und salpetersauren Salzes wegen seiner schweiss- und speicheltreibenden Wirkung arzneiliche Anwendung.

Der Nachweis des Pilocarpins in toxicologischen Fällen ist ein schwieriger, da dasselbe, abgesehen von dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat, keine besonders charakteristischen Reactionen liefert. Aus saurer Lösung wird dasselbe von Chloroform etc. nicht aufgenommen, wohl aber leicht aus alkalischer. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich besonders Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Wismuthjodid-Jodkalium und Jod-Jodkalium durch Empfindlichkeit gegen Lösungen des salzsauren Pilocarpins aus.

Um den Pilocarpingehalt der Jaborandiblätter annähernd quantitativ zu bestimmen, extrahire man 100 g einer gepulverten Durchschnittsprobe in der oben angegebenen Weise und bringe das Pilocarpin als solches oder besser in Gestalt seines Nitrats zur Wägung.

Salze des Pilocarpins.

Die Salze des Pilocarpins, darstellbar durch genaue Neutralisation der freien Base mit den betreffenden Säuren und Umkrystallisation der gebildeten Verbindungen aus absolutem Alkohol oder aus Aether-Alkohol, sind meist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether, Chloroform und Benzol. Ammoniak und ätzende Alkalien scheiden nur aus concentrirter, wässeriger Lösung der Pilocarpinsalze die freie Base in Gestalt eines Niederschlages ab.

Salzsaures Pilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2, HCl$.

Pilocarpinum hydrochloricum, Pilocarpinhydrochlorat.

Das salzsaure Pilocarpin bildet weisse, neutral reagirende, bitter schmeckende, nadelförmige oder blättrige Krystalle, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether und Chloroform. Rauchende Salpetersäure löst das Salz mit grünlicher Farbe. Mit Platin- und Goldchlorid verbindet

sich das Pilocarpinhydrochlorat zu krystallisirbaren Doppelsalzen. Das Platindoppelsalz: $(C^{11}H^{16}N^2O^2, HCl)^2 + PtCl^4$, scheidet sich beim raschen Abkühlen seiner Lösung in kochendem Wasser in irisirenden, gelben Täfelchen, bei langsamem Abkühlen in halbkugeligen, warzenartigen Formen ab. Das Golddoppelsalz: $C^{11}H^{16}N^2O^2, HCl + AuCl^3$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag; durch Kochen mit Alkohol geht dasselbe in die gut krystallisirende Verbindung $C^{11}H^{16}N^2O^2 + AuCl^3$ über.

Salpetersaures Pilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2, HNO^3$.

Pilocarpinum nitricum, Pilocarpinnitrat.

Das Pilicarpinnitrat bildet farblose, glänzende, luftbeständige Krystalle, welche in etwa 8 Thln. kalten Wassers und in 7 Thln. siedenden absoluten Alkohols löslich sind. Kalter absoluter Alkohol löst nur sehr wenig davon auf.

Von den übrigen Salzen des Pilocarpins zeichnen sich nur das bromwasserstoffsaure und das phosphorsaure durch Luftbeständigkeit aus, wogegen das essigsaure und das schwefelsaure Salz, ebenso wie das Hydrochlorat, hygroskopisch sind.

Das Jaborin, welches mit Wahrscheinlichkeit neben Pilocarpin in den ächten und in den unächten Jaborandiblättern fertig gebildet vorkommt, verbleibt bei der Darstellung letzterer Base in den Mutterlaugen. Zu seiner Gewinnung verdünnt man die Mutterlaugen mit salzsäurehaltigem Wasser, filtrirt und fügt soviel Quecksilberchloridlösung zu, bis die anfänglich milchige Trübung in einen Niederschlag überzugehen anfängt. Die nach tüchtigem Schütteln und darauffolgendem Filtriren erhaltene hellgelbe Flüssigkeit wird hierauf nach dem Entfernen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff eingedampft, mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Bei dem Verdunsten des Aethers verbleibt das Jaborin als eine farblose, durchsichtige, amorphe Masse. Das Jaborin ist eine sehr starke Base, die sich vom Pilocarpin namentlich durch die Schwerlöslichkeit in Wasser und leichtere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Seine Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; dieselben sind nicht krystallisirbar. Die Zusammensetzung des Jaborins ist bisher nicht bekannt. Ueber seine Entstehung aus dem Pilocarpin s. dort. Das Jaborin übt auf den Thierkörper eine Wirkung aus, welche vollkommen identisch mit der des Atropins ist.

Cocaïn: $C^{17}H^{21}NO^4$.

Das Cocaïn ist der wirksame Bestandtheil der Cocablätter (0,02 bis 0,2 Proc.), der Blätter eines südamerikanischen, der Familie der Erythroxyleen angehörenden Baumes, *Erythroxylon Coca*.

Zur Darstellung des Cocaïns extrahirt man die zerkleinerten Blätter zweimal mit reinem Wasser bei 60 bis 80° C., versetzt die vereinigten Auszüge mit

Bleiacetat, entfernt den Bleiüberschuss, nach vorhergehendem Eindampfen durch Natriumsulfat, macht hierauf das Filtrat mit Natriumcarbonat schwach alkalisch und schüttelt es wiederholt mit Aether aus. Das in den Cocablättern neben Cocaïn enthaltene Hygrin (s. S. 933) wird von dem Aether nicht aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers wird das Rohcocaïn in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung verdünnt, durch Pergamentpapier diffundirt und von Neuem durch Natriumcarbonat gefällt. Sobald das ausgeschiedene Cocaïn krystallinisch geworden ist, wird es gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt (Lossen).

Das Cocaïn bildet grosse, farblose, stark alkalisch reagirende, bei 98° schmelzende, 4- bis 6 seitige, monokline Prismen von bitterlichem, die Zungennerven vorübergehend betäubendem Geschmacke. Es löst sich in 700 Thln. Wasser von 12° C., leicht in Alkohol und in Aether. Verdünnte Säuren lösen das Cocaïn sehr leicht auf unter Bildung von meist krystallisirbaren, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen Salzen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird es gespalten in Benzoësäure, Methylalkohol und Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3$:

$$C^{17}H^{21}NO^4 + 2H^2O = C^9H^{15}NO^3 + C^7H^6O^2 + CH^4O.$$

Ein Theil des hierbei gebildeten Methylalkohols wird in Chlormethyl und in Benzoësäuremethyläther übergeführt.

Das Ecgonin krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden, neutral reagirenden, bei 198° C. schmelzenden, süsslich-bitter schmeckenden, monoklinen Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Es löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, nicht in Aether.

Die allgemeinen Alkaloidreagentien verursachen in der verdünnten Lösung des salzsauren Cocaïns starke Fällungen.

Piperin: $C^{17}H^{19}NO^3$.

Das von Oerstedt im Jahre 1819 entdeckte Piperin findet sich in den unreifen und den reifen Früchten des *Piper nigrum,* in den Fruchtkolben von *Chavica officinarum* und *Ch. Roxburgii*, dem sogenannten langen Pfeffer, und in den Früchten von *Cubeba Clusii*. Ob die Beeren von *Schinus mollis* und die Rinde von *Liriodendron tulipifera* Piperin enthalten, ist zweifelhaft.

Zur Darstellung des Piperins extrahirt man den zerkleinerten weissen Pfeffer mit Alkohol von 90 bis 91 Proc., destillirt den Alkohol von den Auszügen ab und behandelt den extractartigen Rückstand zur Entfernung von Harz etc. mit Kalilauge. Das zurückbleibende Rohpiperin wird mit Wasser gewaschen und durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Alkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Thierkohle, gereinigt. Die Ausbeute an Piperin beträgt etwa 9 Proc.

Das Piperin krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 128 bis 129° C. schmelzenden, vierseitigen, monoklinen Prismen, die im reinen Zustande fast geschmacklos sind, im unreinen Zustande aber brennend scharf schmecken. Das Piperin reagirt nicht alkalisch und ist optisch inactiv. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich, reichlicher wird es von Alkohol (1 : 30), besonders in der Siedehitze (1 : 1) gelöst. Auch in Aether, Chloroform und Benzol ist dasselbe löslich. Das Piperin ist nur eine sehr schwache Base; verdünnte Mineralsäuren lösen es daher nur wenig und zwar ohne sich damit zu Salzen zu verbinden. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die bald in Dunkelbraun und allmälig in Grünbraun übergeht. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein orange-

rothes Harz, welches sich in wässerigem Aetzkali mit blutrother Farbe löst. Durch längeres Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird das Piperin gespalten in Piperidin: $C^5H^{11}N$, und in Piperinsäure: $C^{12}H^{10}O^4$:

$$C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O = C^5H^{11}N + C^{12}H^{10}O^4.$$

Das Piperidin: $C^5H^{11}N$, welches auch bei der Destillation des Piperins mit der dreifachen Menge Natronkalk erhalten wird, ist eine farblose, nach Ammoniak und Pfeffer riechende, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche bei 106° C. siedet. Mit Wasser und Alkohol mischt es sich in jedem Mengenverhältnisse. Mit Säuren verbindet es sich zu gut krystallisirenden Salzen. Das Piperidin ist ein secundäres Amin, in welchem leicht ein Atom Wasserstoff durch Alkohol- oder durch Säureradicale ersetzt werden kann. Methylpiperidin: $C^5H^{10}N.CH^3$, und Aethylpiperidin: $C^5H^{10}N.C^2H^5$, sind farblose, bei 107° C., bezüglich bei 128° C. siedende Flüssigkeiten. Das Benzoylpiperidin: $C^5H^{10}N.C^7H^5O$, ist krystallisirbar. Ein der letzteren Verbindung ähnliches Derivat ist auch das Piperin, welches aufzufassen ist als Piperidin, in dem ein Atom Wasserstoff durch das Radical der Piperinsäure ersetzt ist: $C^5H^{10}N.C^{12}H^9O^3$. Das Piperidin steht in naher Beziehung zu dem Pyridin:

Pyridin: C^5H^5N, Piperidin: $C^5H^{11}N$.

Durch Oxydation mittelst Silberoxyd oder Ferricyankalium, oder bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei 300° C. wird das Piperidin in Pyridin verwandelt, umgekehrt wird das Pyridin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Piperidin verwandelt. Wird das durch wiederholte Einwirkung von Jodmethyl und schliessliche Behandlung mit Silberoxyd aus dem Piperidin gebildete Trimethylpiperylammoniumhydroxid: $C^5H^9(CH^3)^3N.OH$, trocken destillirt, so zerfällt es in Trimethylamin, Methylalkohol und Piperylen: C^5H^8, eine farblose, bei 42° C. siedende Flüssigkeit.

Die Piperinsäure: $C^{12}H^{10}O^4$ oder $C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}CH^2$, $\diagdown CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO.OH$ krystallisirt in hellgelben, verfilzten, bei 216 bis 217° C. schmelzenden Nadeln, welche fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in siedendem Alkohol sind. Mit nascirendem Wasserstoff verbindet sie sich zu Hydropiperinsäure: $C^{12}H^{12}O^4$, welche in farblosen, bei 70 bis 71° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Wird die verdünnte Lösung von 1 Thl. piperinsaurem Kalium mit 2 Thln. Kaliumpermanganat destillirt, so destillirt mit den Wasserdämpfen Piperonal (Methylen-Protocatechualdehyd): $C^8H^6O^3$ oder $C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}CH^2$, $\diagdown COH$ über. Letzteres bildet farblose, glänzende, heliotropartig riechende, bei 37° C. schmelzende Krystallflitter*), welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich sind. Bei weiterer Oxydation geht das Piperonal in Piperonylsäure (Methylenprotocatechusäure): $C^8H^6O^4$, über, welche farblose, bei 228° C. schmelzende Nadeln bildet.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird die Piperinsäure in Protocatechusäure (s. S. 756), Essigsäure und Oxalsäure verwandelt.

Das Piperin ist durch das eingehende Studium seiner Spaltungsproducte, bezüglich seiner Constitution, genauer bekannt als alle übrigen Alkaloide:

---

*) Das Piperonal, welches künstlich durch Einwirkung von Methylenjodid auf eine Lösung von Protocatechualdehyd in Kalilauge dargestellt werden kann, findet unter dem Namen Heliotropin als Parfüm Verwendung.

$C^6H^3 <^O_O> CH^2$
$\searrow C^4H^4 - CO . C^5H^{10}N$. Dasselbe hat periodisch als Surrogat des Chinins arzneiliche Anwendung gefunden.

S i n a p i n : $C^{16}H^{23}NO^5$.

Das Sinapin findet sich als rhodanwasserstoffsaures Salz in den Samen des weissen Senfs, *Sinapis alba*, und, wie es scheint, auch in den Samen von *Sinapis nigra* und von *Turritis glabra*. Dasselbe tritt ferner auf als Zersetzungsproduct des in dem weissen Senfe enthaltenen Glycosides S i n a l b i n: $C^{30}H^{44}N^2S^2O^{16}$ (s. dort).

Zur Darstellung des Sinapins wird fein gepulverter, entölter, weisser Senf mit siedendem Alkohol von 85 Proc. extrahirt, die Auszüge heiss colirt und der Rückstand heiss abgepresst. Nachdem sich beim Erkalten das Sinalbin ausgeschieden, befreit man die Flüssigkeit durch Destillation von Alkohol und stellt den von der daraufschwimmenden Oelschicht befreiten Destillationsrückstand zur Krystallisation bei Seite. Die nach etwa achttägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden von der dickflüssigen Mutterlauge möglichst befreit, nach dem Anfeuchten mit Alkohol gepresst und endlich aus siedendem Alkohol unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute an rhodanwasserstoffsaurem Sinapin beträgt 0,1 Proc.

Im freien Zustande ist das Sinapin wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht rein zu erhalten. Die Salze desselben sind ungefärbt; sie sind beständiger als die freie Base. Ihre Lösung färbt sich auf Zusatz von Aetzalkalien, in Folge der Abscheidung der freien Base, sofort gelb.

Das r h o d a n w a s s e r s t o f f s a u r e S i n a p i n: $C^{16}H^{23}NO^5, CNSH$, bildet farblose, geruchlose, glänzende, sternförmig gruppirte oder zu Warzen vereinigte, feine Prismen, welche bitteren Geschmack besitzen und bei 130° C. schmelzen. In Wasser und in Alkohol ist es, besonders in der Wärme, leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen werden durch Eisenoxydsalze roth gefärbt. Die wässerige Lösung des rhodanwasserstoffsauren Sinapins, ebenso die der freien Base wird durch Kochen mit Aetzalkalien zersetzt, indem sich N e u r i n: $C^5H^{15}NO^2$ (S i n k a l i n, s. S. 489), und S i n a p i n s ä u r e: $C^{11}H^{12}O^5$, bildet:

$$C^{16}H^{23}NO^5 + 2H^2O = C^5H^{15}NO^2 + C^{11}H^{12}O^5.$$

Die S i n a p i n s ä u r e bildet kleine, farblose Krystalle, die sich schwer in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, nicht in Aether lösen. Sie ist eine zweibasische Säure.

O p i u m b a s e n.

Das Opium, der an der Luft eingetrocknete Milchsaft von *Papaver somniferum*, enthält neben zwei indifferenten Verbindungen, dem M e c o n o i s i n: $C^8H^{10}O^2$, und dem M e c o n i n: $C^{10}H^{10}O^4$, eine sehr grosse Anzahl von Alkaloiden, welche zum grösseren Theile an Meconsäure gebunden sind. Von diesen Opiumbasen sind bisher näher bekannt geworden:

Hydrocotarnin, Morphin, Oxymorphin (Pseudomorphin), Codeïn, Thebaïn, Thebenin, Laudanin, Codamin, Protopin, Papaverin, Cryptopin, Meconidin, Laudanosin, Rhoeadin, Rhoeagenin, Narcotin, Narceïn, Lanthopin und Gnoscopin(?). Von vorstehenden Alkaloiden ist das Morphin stets in grösster Menge (10 bis 14 Proc.) in dem Opium enthalten. Die Menge des vorhandenen Narcotins schwankt zwischen 4 und 8 Proc., die des Papaverins zwischen 0,5 und 1 Proc., die des Codeïns zwischen 0,2 und 0,8 Proc., die des Thebaïns zwischen 0,2 und 0,5 Proc. und die des Narceïns zwischen 0,1 und 0,4 Proc. Die übrigen Basen, welche nicht immer in allen Opiumsorten vorkommen, sind noch in wesentlich geringerer Menge vorhanden, so dass ihre Gewinnung nur da möglich ist, wo sich allmälig grosse Mengen von Mutterlaugen von der Morphindarstellung ansammeln. Ausser obigen Bestandtheilen sind in dem Opium noch enthalten wechselnde Mengen von Extractivstoffen, von Fett, Wachs, kautschukartiger Substanz, Harz, Pflanzenschleim, Pflanzeneiweiss, Farbstoff, anorganischen Salzen und Spuren von Zucker. Die giftigste und wirksamste der Opiumbasen ist das Thebaïn, dann folgen das Narceïn, das Papaverin, das Codeïn und das Morphin.

Morphin: $C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O$.

(C: 67,33; H: 6,27; N: 4,62; O: 15,84; H^2O: 5,94.)

Syn.: *Morphinum*, *Morphinum purum*, Morphium.

Geschichtliches. Im unreinen Zustande war das Morphin als krystallinische Ausscheidung aus Opiumpräparaten bereits im 17. Jahrhundert unter dem Namen *Magisterium Opii* bekannt. Im nahezu reinen Zustande wurde dasselbe fast gleichzeitig von Derosne, Seguin und Sertürner in den Jahren 1803 bis 1805 dargestellt. Letzterer, Apotheker in Einbeck, entdeckte im Jahre 1805, ohne von den Arbeiten Derosne's und Seguin's Kenntniss zu haben, nicht allein die dem Opium eigenthümliche Säure, die Meconsäure, sondern auch eine darin befindliche krystallisirbare Substanz, deren alkalische Reaction er im Jahre 1806 erkannte. Eine nähere Charakterisirung des Morphins lieferte Sertürner erst am Ende des Jahres 1816 in einer Abhandlung „über das Morphium, eine neue salzfähige Grundlage und die Meconsäure als Hauptbestandtheile des Opiums“, worin er dasselbe als eine alkalische, salzfähige, dem Ammoniak zunächst sich anschliessende Grundlage kennzeichnete.

Vorkommen. Wie bereits erwähnt, bildet das Morphin die Hauptmenge der basischen Bestandtheile des Opiums. Ausser in dem Milchsafte der Kapseln der weiss-, roth-, blau- und lillablühenden Spielarten von *Papaver somniferum*, kommt es auch in allen anderen Theilen dieser Pflanze, z. B. in den Blättern, Stengeln und Samen, und zwar am reich-

lichsten unmittelbar vor der Reife, vor. In dem Maasse wie der Reifungsprocess der Mohnpflanze vorschreitet, verschwindet auch der darin enthaltene Milchsaft und mit diesem auch der Gehalt an Morphin, so dass die reifen Mohnköpfe kein Morphin mehr enthalten. Der Morphingehalt des Opiums ist je nach dessen Herkunft ein sehr verschiedener. Das zu pharmaceutischen Zwecken verwendete kleinasiatische Opium (Smyrnaer, constantinopolitanisches Opium) enthält 10 bis 14 Proc. Morphin, das persische 1 bis 10 Proc., das ostindische 7 bis 10 Proc., das ägyptische 6 bis 8 Proc., das algierische 7 bis 11,5 Proc., das deutsche 10 bis 20 Proc. Ob sich das Morphin auch in den Blättern und den Kapseln von *Papaver Rhoeas*, von *P. orientale* und von *Argemone mexicana* findet, ist noch zweifelhaft.

Darstellung. Die Darstellung der Opiumalkaloide geschieht nur in chemischen Fabriken, und zwar gewöhnlich nach dem nachstehenden, von Robertson angegebenen und von Gregory und von Anderson verbesserten und weiter vervollständigten Verfahren. Nach letzterem erschöpft man behufs Gewinnung der wichtigeren Opiumbasen das zerschnittene Opium mit warmem Wasser, versetzt den geklärten Auszug mit Chlorcalciumlösung, filtrirt das ausgeschiedene mekonsaure Calcium ab und dampft das Filtrat, welches die Opiumalkaloide in Gestalt von salzsauren Salzen enthält, zur Consistenz eines dünnen Syrups ein. Ueberlässt man letzteren an einem kühlen Orte einige Tage der Ruhe, so erstarrt er zu einem im Wesentlichen aus salzsaurem Morphin und Codeïn bestehenden Krystallbreie. Der nach dem Abpressen verbleibende krystallinische Rückstand dient zur Darstellung der letzteren beiden Basen, die schwarzbraune Mutterlauge dagegen zur Gewinnung der übrigen Opiumalkaloide. Das Gemisch aus Morphin- und Codeïnhydrochlorat wird zu diesem Zwecke zunächst durch Umkrystallisation aus Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt und die Lösung beider Salze alsdann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, wodurch das Morphin gefällt wird, das Codeïn dagegen in Lösung bleibt. Das Morphin wird hierauf gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und endlich wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Ueber die Gewinnung des Codeïns s. dort.

Die von den salzsauren Morphin und Codeïn abgepresste Mutterlauge enthält einen Theil des Narcotins (der grössere Theil letzterer Base verbleibt in den Opiumrückständen), sowie das Thebaïn, das Papaverin, das Narceïn, das Meconin und die selteneren Opiumalkaloide. Um die wichtigeren dieser Verbindungen (Narcotin, Thebaïn, Papaverin und Narceïn) zu gewinnen, verdünnt man jene Mutterlauge mit Wasser, filtrirt das ausgeschiedene Harz ab und fügt alsdann soviel Ammoniak zu, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. In letzterem (A) befindet sich das Narcotin, das Thebaïn und der grössere Theil des Papaverins, im Filtrate davon (B) das Narceïn, etwas Papaverin und das Meconin. Zur Trennung ersterer Basen rührt man den Niederschlag (A) mit concentrirter Kalilauge zu einem dünnen Breie an, fügt nach einiger Zeit Wasser zu, filtrirt das ungelöst gebliebene Narcotin ab und krystallisirt es nach dem Auswaschen mit Wasser wiederholt aus siedendem Alkohol um. Die vom Narcotin abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird zur Gewinnung von Thebaïn und Papaverin mit Essigsäure neutralisirt und mit basisch essigsaurem Blei versetzt; hierdurch wird das Papaverin, im Verein mit etwas Narcotin, welches sich in der alkalischen Flüssigkeit gelöst hat, und etwas Harz gefällt, nicht dagegen das Thebaïn. Zur Gewinnung des Papaverins wird der erhaltene Blei-

niederschlag sodann mit Alkohol ausgekocht, die erzielte Lösung verdunstet und in dem Rückstande Papaverin und Narcotin durch Ueberführung in Oxalate (vergl. Papaverin) von einander getrennt. Behufs Gewinnung des durch Bleiessig nicht gefällten Thebaïns befreit man die Flüssigkeit zunächst durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure von Blei, fällt alsdann die Base aus der filtrirten Flüssigkeit durch Ammoniak aus und reinigt sie durch Ueberführung in das Tartrat (s. Thebaïn).

Die Flüssigkeit (B), welche von dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlage (A) getrennt wurde, dient besonders zur Gewinnung von Narceïn. Zu diesem Zwecke versetzt man sie mit einer Lösung von essigsaurem Blei, filtrirt den entstandenen schmutzig braunen Niederschlag ab, entfernt aus dem Filtrate das überschüssig zugesetzte Bleiacetat durch verdünnte Schwefelsäure, übersättigt nach abermaliger Filtration mit Ammoniak und überlässt das klare Liquidum bei mässiger Wärme der Verdunstung. Hat die Flüssigkeit eine solche Concentration erreicht, dass sich auf der Oberfläche ein Krystallhäutchen bildet, so stellt man dieselbe einige Tage lang an einen kühlen Ort bei Seite, sammelt hierauf die ausgeschiedenen Narceïnkrystalle, wäscht sie mit kaltem Wasser und reinigt sie durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle. Der durch Eindampfen concentrirten Mutterlauge des Narceïns kann das in derselben noch enthaltene Papaverin und Meconin durch Ausschütteln mit Aether, worin das Narceïn unlöslich ist, entzogen werden. Die Scheidung von Papaverin und Meconin lässt sich nach dem Abdestilliren des Aethers leicht durch verdünnte Salzsäure bewirken, da letztere nur das Papaverin, nicht dagegen das Meconin auflöst.

Zur Darstellung der übrigen, in dem Opium nur in sehr geringen Mengen enthaltenen Basen dient besonders die Mutterlauge von der Narceïndarstellung. Die Isolirung derselben ist mit erheblichen technischen Schwierigkeiten verknüpft, Schwierigkeiten, die nur dann überwunden werden können, wenn sehr grosse Mengen derartiger Mutterlaugen zu Gebote stehen (vergl. Hesse, Ann. d. Chem., Supplem. 8, S. 261 u. *f.* u. Bd. 153, S. 47 u. *f.*).

Eigenschaften. Das Morphin krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in farblosen, durchscheinenden, glänzenden Nadeln oder kurzen rhombischen Prismen, welche bei 100° sich nicht verändern, sondern erst bei 120° C. ihr Krystallwasser verlieren. Bei weiterer vorsichtiger Erhitzung schmelzen die Krystalle ohne Zersetzung gegen 230° C.; über 200° C., sowie bei raschem Erhitzen findet Zersetzung statt. Bei 15° C. löst es sich im Wasser im Verhältnisse von etwa 1 : 1000, bei 100° C. von etwa 1 : 500 zu einer bitter schmeckenden, giftig wirkenden, alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung des Morphins und die seiner Salze drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links. Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst in der Kälte $^1/_{100}$, bei Siedehitze $^1/_{36}$, absoluter Alkohol in der Kälte $^1/_{50}$, bei Siedehitze $^1/_{13}$ seines Gewichtes an Morphin. In Aether und in Benzol ist es im krystallisirten oder im krystallinischen Zustande unlöslich; im amorphen, frisch gefälltem Zustande wird es in geringer Menge davon gelöst. An Chloroform erfordert es weit über 100 Thle. zur Lösung, noch mehr an Amylalkohol und an Essigäther. Aetzammoniak, ätzende Alkalien und alkalische Erden lösen das Morphin reichlich auf; in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff erleidet die Base

jedoch in diesen Lösungen unter Braunfärbung sehr bald eine Veränderung. Durch Chlorammonium wird sie aus diesen Lösungen wieder abgeschieden.

Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Morphin ohne Färbung auf; überlässt man diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 12 bis 24 Stunden sich selbst, so zeigt sie gegen gewisse Agentien ein anderes Verhalten als im frisch dargestellten Zustande. Fügt man nämlich derselben eine Spur Salpetersäure oder Kaliumnitrat zu, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blutroth (noch bei $^1/_{50}$ mg). Die gleiche Veränderung (Bildung von Apomorphin) erleidet das Morphin, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang auf 100° C. oder einige Minuten lang auf 150° C. erhitzt wird. Trägt man eine Mischung von Morphin oder Morphinsalz mit Rohrzucker (etwa 1:4) in concentrirte Schwefelsäure ein, so färbt sich letztere roth (noch bei $^1/_{10}$ mg); auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser wird die Färbung noch intensiver. Die gleiche Reaction tritt allmälig ein, wenn man das Morphin in concentrirter Schwefelsäure löst und in diese Lösung einige Körnchen gepulverten Zuckers, etwa die Hälfte von der Menge des Morphins, hineinstreut. Streut man in die Lösung des Morphins in concentrirter Schwefelsäure eine geringe Menge basisch salpetersaures Wismuth, so tritt sofort eine schwarzbraune Färbung auf.

Froehde'sches Reagens (s. S. 923) löst das Morphin mit schön violetter Farbe; allmälig geht die Färbung in Blau, dann in ein schmutziges Grün, dann in Gelb und zuletzt in Blassrosa über. Diese Reaction ist von solcher Empfindlichkeit, dass sie noch die Erkennung von $^1/_{200}$ mg Morphin ermöglicht. Das charakteristische Verhalten des Morphins gegen Wismuthnitrat und gegen Molybdänsäure (Froehde's Reagens) ist zurückzuführen auf das starke Reductionsvermögen, welches das Morphin unter Mitwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Oxyde gewisser Metalle ausübt. Zu letzteren zählt auch das Silberoxyd, sowie die Säuren des Titans, Wolframs, Zinns und Vanadins. Die Farbenerscheinungen, welche Titansäure enthaltende Schwefelsäure hervorruft, sind denen ähnlich, die durch Froehde's Reagens veranlasst werden.

Concentrirte Salpetersäure löst das Morphin mit blutrother, allmälig in Gelb übergehender Farbe. Die gelb gewordene Lösung erleidet weder durch Zinnchlorür noch durch Schwefelammonium eine Violettfärbung: Unterschied vom Brucin —. Salpetrige Säure führt in Wasser suspendirtes Morphin in gelbrothes Nitrosomorphin: $C^{17}H^{18}(NO)NO^3 + H^2O$, über. Wird dieses mit Wasser gekocht, so verwandelt es sich in ein weisses, krystallinisches, als Oxymorphin: $C^{17}H^{18}(OH)NO^3$ (?), bezeichnetes Pulver. Letztere Verbindung ist vielleicht identisch mit dem im Nachstehenden beschriebenen Oxydimorphin.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140 bis 150° C. wird das Morphin unter Abspaltung von Wasser in Apomorphin: $C^{17}H^{17}NO^2$, übergeführt. Die gleiche Verbindung wird gebildet, wenn das Alkaloid

mit concentrirter Chlorzinklösung erhitzt wird, oder wenn Morphin längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung bleibt (s. oben). Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Morphin, welches in Wasser suspendirt ist, scheinen unter Gelbfärbung Substitutionsproducte gebildet zu werden. Verdünnte Chlorkalklösung ruft in Morphinlösungen eine gelbrothe Färbung hervor, wogegen durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorkalk und Salzsäure grünlichweisse Flocken eines chlorhaltigen Productes abgeschieden werden. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung von salzsaurem Morphin einen gelben Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Brommorphin. Beim Zusammenreiben von 2 Thln. Morphin mit 1 Thl. Jod bildet sich eine rothbraune, in Alkohol lösliche Masse: $(C^{17}H^{19}NO^{3})^{2}J^{3}$, welche sich beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung blättrig-krystallinisch abscheidet. Der kermesbraune Niederschlag, welcher durch Jod-Jodkalium in der wässerigen Lösung von Morphinsalzen erzeugt wird, besteht aus einem Perjodid der Formel $C^{17}H^{19}NO^{3}J^{3}, HJ$. Aus einer Lösung von Jodsäure oder einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung von jodsaurem Kalium macht das Morphin und seine Salze noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 Jod frei *); letzteres färbt die Flüssigkeit gelb und kann ferner durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, sowie durch Zusatz von Stärkekleister weiter nachgewiesen werden. Dieses Verhalten des Morphins gegen Jodsäurelösung ist für dasselbe, vorausgesetzt, dass nicht andere reducirende Körper vorhanden sind, sehr charakteristisch, da kein anderes Alkaloid diese Eigenschaft besitzt (vergl. Ptomaïne).

Bringt man Morphin und seine Salze mit Ferricyankaliumlösung zusammen, so wird letzteres, besonders bei Gegenwart von Kali- oder Natronhydrat, zum Theil in Ferrocyankalium, das Morphin in Oxidimorphin: $C^{34}H^{36}N^{2}O^{6}$, verwandelt. Löst man daher ein Körnchen Ferricyankalium in verdünnter Eisenchloridlösung auf und fügt der Lösung ein Morphinsalz zu, so erfolgt alsbald die Abscheidung eines blauen Niederschlags.

Das Oxydimorphin wird auch gebildet bei der vorsichtigen Oxydation des Morphins mit Kaliumpermanganat, beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Morphin mit einer äquivalenten Menge von salpetrigsaurem Silber auf 60° C., sowie bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf eine Lösung von Morphin in Ammoniak.

Das Oxydimorphin: $C^{34}H^{36}N^{2}O^{6}$, ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform fast unlöslich ist. Aus seinen Salzlösungen wird es durch Aetzalkalien als feines, weisses, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels lösliches Pulver abgeschieden, welches im lufttrocknen Zustande 3 Mol. Krystallwasser enthält.

Zur Darstellung des Oxydimorphins verfährt man nach Flückiger in folgender Weise: Die Auflösung von 3 g Morphin in etwas überschüssiger Essig-

---

*) Vielleicht unter gleichzeitiger Bildung von Oxydimorphin: $C^{34}H^{36}N^{2}O^{6}$.

säure wird mit Wasser auf 150 ccm verdünnt, alsdann mit Natriumbicarbonat übersättigt und die klare Flüssigkeit hierauf allmälig mit der Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wird nach einigen Stunden gesammelt, ausgewaschen, noch feucht mit Wasser übergossen, dem etwas Aetznatron zugesetzt ist, und die filtrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das sich ausscheidende schwefelsaure Oxydimorphin ist schliesslich aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Die wässerige, möglichst neutrale Lösung der Morphinsalze wird durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter, neutraler Eisenchloridlösung blau gefärbt. Die Reinheit der Blaufärbung ist abhängig von der Menge der zugefügten Eisenchloridlösung, der Menge des vorhandenen Morphinsalzes (mindestens $^1/_{600}$ der Lösung) und der Reinheit des letzteren. Ein Theil des Eisenchlorids wird hierbei zu Eisenchlorür reducirt. Auch auf Silber- und Goldsalzlösungen übt das Morphin unter Abscheidung der betreffenden Metalle eine reducirende Wirkung aus.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat oder durch Erhitzen mit Natronkalk wird das Morphin unter Entwickelung von Methylamin und anscheinend auch unter Bildung geringer Mengen von Pyridin- und Chinolinbasen vollständig zersetzt. Erhitzt man Morphin mit der 10 fachen Menge Zinkstaub, so entweicht viel Ammoniak und Trimethylamin, gleichzeitig destillirt eine dicke, braune Flüssigkeit über, welche der Hauptmenge nach aus Phenanthren (s. S. 713), Pyrrol (s. S. 912), Pyridin und wahrscheinlich auch Chinolin besteht.

Wird das Morphin mit Jodmethyl und etwas absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohre einige Zeit auf 100° C. erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten Methylmorphiniumjodid: $C^{17}H^{19}NO^3.CH^3J + H^2O$, in farblosen, glänzenden Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind, ab. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird daraus das wenig beständige, in Nadeln krystallisirende Methylmorphiniumhydroxyd: $C^{17}H^{19}NO^3.CH^3.OH$, gebildet. Das Morphin ist nach diesem Verhalten als eine tertiäre Aminbase (vergl. S. 515) aufzufassen. Erwärmt man 1 Mol. Morphin mit alkoholischem Aetzkali (1 Mol. KOH) und 2 Mol. Jodmethyl, so entsteht unter lebhafter Reaction neben Jodkalium, Jodmethylcodeïn: $C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3.CH^3J$; wendet man nur 1 Molecül Jodmethyl an, so werden geringe Mengen von Codeïn: $C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3$, gebildet. Letztere Base ist nach Grimaux identisch mit dem natürlichen Codeïn.

Benzoylchlorid verwandelt das Morphin je nach der Art der Einwirkung in Dibenzoylmorphin: $C^{17}H^{17}(C^7H^5O)^2NO^3$, und in Tribenzoylmorphin: $C^{17}H^{16}(C^7H^5O)^3NO^3$.

Das Morphin findet in Gestalt seiner Salze wegen seiner schlaferregenden und schmerzlindernden Wirkung eine ausgedehnte arzneiliche Anwendung.

Bei der Abscheidung des Morphins in toxicologischen Fällen (vergl. S. 922) ist es erforderlich, das aus seiner Salzlösung in Freiheit gesetzte Alkaloid sofort mit erwärmtem Amylalkohol auszuschütteln, da es leicht

nur im amorphen, schwieriger dagegen im krystallinischen Zustande von diesem Lösungsmittel aufgenommen wird. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich in dem Verhalten gegen Morphinlösungen besonders durch Empfindlichkeit aus: Phosphomolybdänsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium und Goldchlorid. Von geringerer Empfindlichkeit sind: Platinchlorid, Gerbsäure und Pikrinsäure.

Von den Specialreactionen des Morphins ist in toxicologischen Fällen in erster Linie das Verhalten desselben gegen das Froehde'sche Reagens, sowie das gegen concentrirte Schwefelsäure (nach 24stündigem Stehen in der Kälte) und etwas Salpetersäure als besonders empfindlich und charakteristisch ins Auge zu fassen (s. oben).

Bestimmung des Morphingehaltes im Opium. Um den Morphingehalt des Opiums zu ermitteln, verwandle man eine Durchschnittsprobe desselben, nach dem Zerkleinern und nöthigenfalls nach dem Trocknen bei etwa 60° C., in ein feines Pulver, wäge von letzterem 8 g ab und lasse dieses Quantum mit 80 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Umschütteln 12 Stunden lang in Berührung. Hierauf filtrire man die Masse durch ein trocknes, gewogenes Filter in ein trocknes Gefäss, bringe 42,5 g des Filtrats (entsprechend 4 g des angewendeten Opiums) in ein leichtes, etwa 100 ccm fassendes, seinem Gewichte nach bekanntes Kölbchen, füge demselben 12 g absoluten Alkohols, 10 g Aether und nach dem Umschütteln schliesslich 1,5 g Salmiakgeist von 0,960 specif. Gew. zu und lasse alsdann das Gemisch gut verschlossen 36 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen. Schon nach Verlauf einer Stunde beginnt die Abscheidung von Morphinkrystallen, die nach 12 Stunden meist beendet ist. Die über der bräunlichen Flüssigkeit schwimmende Aetherschicht hält das in dem Opium enthaltene Narcotin in Lösung. Nach 36stündigem Stehen ist der Inhalt des Kölbchens tüchtig zu schütteln, die ausgeschiedenen Morphinkrystalle sind auf einem doppelten, etwa 10 cm im Durchmesser habenden Filter, welches sich in einem gut bedeckten Trichter befindet, und vor der Filtration mit obigem Aether-Alkoholgemisch befeuchtet war, zu sammeln, nach dem Ablaufen der Flüssigkeit ist das Kölbchen, ohne die in demselben festsitzenden Krystalle loszulösen, nach und nach mit etwa 10 g Aether-Alkohol und zuletzt mit ebensoviel Aether auszuspülen und sind mit diesen Flüssigkeiten die auf dem Filter befindlichen Morphinkrystalle auszuwaschen. Hierauf nimmt man die Filter aus dem Trichter heraus, lässt sie lufttrocken werden, schüttet die Morphinkrystalle, welche sich leicht ablösen lassen, in das zur Bestimmung verwendete Kölbchen, trocknet letzteres nebst Inhalt bei 100° C. bis zum constanten Gewichte und wägt endlich. Die auf diese Weise ermittelte, dem Gehalte von 4 g des geprüften Opiums entsprechende Morphinmenge beträgt bei guten Opiumsorten mindestens 0,4 g. Die Abscheidung des Morphins nach dem obigen, von Flückiger angegebenen Verfahren ist keine genau quantitative, da geringe Mengen dieses Alkaloids in den Mutterlaugen in Lösung bleiben. Will man diesem Umstande Rechnung tragen, so hat man zu der nach obigen Angaben ermittelten Morphinmenge noch 0,088 g als Correctur hinzuzufügen.

Ausser der Bestimmung des Morphingehaltes ist für die Werthschätzung des Opiums auch die Ermittelung des Gehaltes an Wasser, an Aschenbestandtheilen und an Stoffen, welche in Wasser löslich sind, von Wichtigkeit.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes werde eine aus mehreren Opiumbroden entnommene Durchschnittsprobe von 10 bis 20 g bei 100° bis zum constanten Gewichte getrocknet. Der Gewichtsverlust betrage nicht mehr als 10 bis

12 Proc. Der Aschengehalt des bei 100° getrockneten Opiums übersteige 4,5 Proc. nicht wesentlich.

Zur Ermittelung des Gehaltes an in Wasser löslichen Substanzen, wasche man den bei der Morphinbestimmung nach dem Ausziehen mit Wasser verbleibenden Opiumrückstand (s. oben) so lange mit Wasser aus, bis letzteres ungefärbt abfliesst, und trockne alsdann den Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewichte. Letzterer betrage höchstens 40 Proc. vom angewendeten Opium, die Menge der in demselben enthaltenen wasserlöslichen Bestandtheile mithin mindestens 60 Proc.

Zur Bestimmung des Morphingehaltes in der Opiumtinctur (*Tinct. Opii simplex* und *Tinct. Opii crocata*) vermische man in einem leichten, gewogenen Kölbchen 40 g derselben, entsprechend 4 g Opium, mit 10 g Aether und 1,5 g Salmiakgeist von 0,960 specif. Gewicht und verfahre im Uebrigen wie bei der Morphinbestimmung des Opiums.

Um den Morphingehalt dispensirter Morphiumpulver zu ermitteln, löse man ein genau abgewogenes Quantum davon in Wasser auf, säure die Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an und bestimme alsdann den Morphingehalt durch Titration mittelst Normal-Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung (s. S. 924). Der Wirkungswerth letzterer Lösung ist zuvor bei gleicher Verdünnung gegen eine dem Gehalte nach bekannte Morphinlösung, welche etwa die gleiche Zuckermenge enthält wie die zu prüfenden Morphiumpulver, einzustellen. Um die Endreaction zu erkennen, nehme man von Zeit zu Zeit ein Tröpfchen der Mischung mittelst eines dünnen Glasstabes heraus, bringe dasselbe auf ein Scheibchen dünnes Filtrirpapier, welches auf einer unten geschwärzten Glasplatte aufliegt, und lasse zu je einem Tröpfchen der durch Filtration auf die Glasplatte gelangten Flüssigkeit einen Tropfen Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung und verdünnter Morphinsalzlösung zufliessen. Die Titration ist beendet, sobald die in der angegebenen Weise filtrirten Tropfen durch Zusatz von Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung keine, durch Morphinlösung dagegen eine sehr schwache Trübung erleiden. In vielen Fällen lässt sich die Endreaction auch ohne vorherige Filtration in der auf S. 924 angegebenen Weise erkennen.

Salze des Morphins.

Das Morphin ist eine starke Base, welche nicht nur die Säuren vollständig neutralisirt, sondern sogar die Lösungen einiger Eisen-, Kupfer-, Blei- und Quecksilbersalze unter Abscheidung der betreffenden Hydroxyde, bezüglich Oxyde, zerlegt. Die Morphinsalze sind meist gut krystallisirbar, besitzen neutrale Reaction und sehr bitteren Geschmack. In Wasser und in Alkohol sind sie löslich, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol dagegen unlöslich. Kali- und Natronlauge scheiden aus den Lösungen der Morphinsalze einen aus der freien Base bestehenden Niederschlag ab, der sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels vollständig wieder löst. Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumbicarbonat und Natriumbicarbonat erzeugen dagegen allmälig einen krystallinischen Niederschlag.

Salzsaures Morphin: $C^{17}H^{19}NO^{3}, HCl + 3H^{2}O$.

($C^{17}H^{19}NO^{3}$: 75,90; HCl: 9,72; $H^{2}O$: 14,38.)

Morphium hydrochloricum, Morphiumhydrochlorat.

Zur Darstellung des Morphiumhydrochlorats übergiesst man 10 Thle. reinen Morphins mit der dreifachen Menge heissen Wassers, fügt soviel reine Salzsäure von 25 Proc. HCl (etwas mehr als 5 Thle.) zu, als zur Lösung und genauen Neutralisation des angewendeten Morphins erforderlich ist und stellt alsdann die heiss filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation bei Seite. Die abgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, zu pressen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen bei mässiger Temperatur eine weitere Abscheidung von Krystallen erzielt werden.

Eigenschaften. Das salzsaure Morphin bildet weisse, seidenglänzende, oft büschelförmig vereinigte, nicht verwitternde Krystallnadeln von neutraler Reaction und sehr bitterem Geschmacke. Bisweilen findet es sich auch im Handel in Gestalt von weissen, würfelförmigen Stücken von mikrokrystallinischer Beschaffenheit. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 25 Thln. Wasser, in 20 Thln. Glycerin und in 50 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. Bei Siedehitze erfordert es nur die gleiche Gewichtsmenge Wasser und die 10 fache Gewichtsmenge Alkohol zur Lösung. Bei 100° C. verliert das Salz vollständig sein Krystallwasser. Vermischt man salzsaures Morphin und Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher durch Umkrystallisation aus Alkohol oder concentrirter Salzsäure in grosse, glasglänzende Krystalle von der Formel $C^{17}H^{19}NO^{3}, HCl + 2HgCl^{2}$, verwandelt werden kann. Auch mit Zinkchlorid vereinigt sich das Morphin in alkoholischer Lösung zu einer gut krystallisirenden Doppelverbindung, $C^{17}H^{19}NO^{3}ZnCl^{2} + 2H^{2}O$. Platinchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung des salzsauren Morphins einen gelben, käsigen Niederschlag $(C^{17}H^{19}NO^{3}, HCl)^{2} + PtCl^{4}$, welcher jedoch aus kochendem Wasser krystallisirt erhalten werden kann.

Prüfung. Die Reinheit des salzsauren Morphins ergiebt sich zunächst durch die weisse Farbe, die klare und farblose Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die vollkommen neutrale Reaction dieser Lösungen und das vollständige Verbrennen beim Erhitzen auf dem Platinbleche. Bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet, verliere es höchstens 14,5 Proc. an Gewicht; das getrocknete Salz erleide auch bei 130° C. keine Färbung.

Von concentrirter reiner Schwefelsäure werde es ohne Färbung gelöst: Narcotin, Codeïn, Salicin, Zucker etc. Die mit Essigsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte wässerige Lösung des Salzes werde durch Gerbsäurelösung nicht getrübt: Narcotin. Durch verdünnte Alkalilösung im geringen Ueberschusse werde die wässerige Lösung des salzsauren Morphins nicht gefällt: fremde Alkaloide (Narcotin, Chinabasen etc.).

Zum Nachweise von Apomorphin, welches zuweilen im Morphinhydrochlorat gefunden ist, versetze man die wässerige Lösung desselben mit Ammo-

niak im geringen Ueberschusse und setze die Mischung einige Zeit der Luft aus. Bei Anwesenheit von Apomorphin nimmt die Mischung sehr bald eine grünliche Färbung an; schüttelt man dieselbe alsdann mit Aether oder Chloroform, so färben sich diese Lösungsmittel roth, bezüglich violett.

Das bromwasserstoffsaure Morphin: $C^{17}H^{19}NO^3, HBr + 2H^2O$, wird entweder entsprechend dem salzsauren Morphin dargestellt oder derartig bereitet, dass man 10 Thle. Morphiumsulfat und 3,2 Thle. Bromkalium mit wenig heissem Wasser übergiesst, die Mischung zur Trockne verdampft und den Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt. Die auf diese Weise erzielte Lösung ist alsdann von Alkohol zu befreien und der Salzrückstand aus wenig heissem Wasser umzukrystallisiren. 10 Thle. Morphiumsulfat liefern theoretisch 10,6 Thle. Morphiumhydrobromat. Das bromwasserstoffsaure Morphin bildet lange, weisse, zu dichten Büscheln gruppirte Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 100° C. verlieren. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht es im Wesentlichen dem salzsauren Morphin.

Das jodwasserstoffsaure Morphin: $C^{17}H^{19}NO^3, HJ + 2H^2O$, kann sowohl durch Auflösen von Morphin in Jodwasserstoffsäure als auch durch Fällung von concentrirter Morphiumacetatlösung mit Jodkalium erhalten werden. Es bildet lange, weisse, seidenglänzende, zu Rosetten gruppirte Nadeln, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, um es beim Stehen an der Luft allmälig wieder vollständig aufzunehmen. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leichter dagegen in heissem.

Das fluorwasserstoffsaure Morphin bildet lange, farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das cyanwasserstoffsaure Morphin ist nur von sehr geringer Beständigkeit, da es leicht seinen Gehalt an Cyanwasserstoff verliert.

Schwefelsaures Morphin: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2H^2SO^4 + 5H^2O$.

($C^{17}H^{19}NO^3$: 75,20; H^2SO^4: 12,93; H^2O: 11,87.)

Morphium sulfuricum, Morphiumsulfat.

Die Darstellung des schwefelsauren Morphins geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des salzsauren Salzes.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Morphin bildet weisse, nadelförmige Krystalle, welche sich bei 15° C. in 24,5 Thln. Wasser zu einer neutral reagirenden, stark bitter schmeckenden Flüssigkeit lösen. Bei 100° C. verliert das Salz seinen gesammten Krystallwassergehalt.

Prüfung. Die Reinheit des Morphinsulfats ist in ähnlicher Weise wie die des Hydrochlorats zu constatiren. Bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet, verliere es höchstens 12 Proc. an Gewicht.

Das salpetersaure Morphin: $C^{17}H^{19}NO^3, HNO^3$, bildet farblose, sternförmig gruppirte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das neutrale phosphorsaure Morphin, bereitet durch Neutralisation von officineller Phosphorsäure mit gepulvertem Morphin, scheidet sich aus der beim freiwilligen Verdunsten resultirenden syrupartigen Lösung in glänzenden Prismen aus.

Essigsaures Morphin: $C^{17}H^{19}NO^{3}, C^{2}H^{4}O^{2} + H^{2}O$.

($C^{17}H^{19}NO^{3}$: 78,51; $C^{2}H^{4}O^{2}$: 16,53; $H^{2}O$: 4,96.)

Morphium aceticum, Morphiumacetat.

Darstellung. Die Bereitung eines vollkommen neutralen Morphiumacetats obiger Zusammensetzung ist mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft, da dieses Salz sehr leicht syrupförmige, übersättigte Lösungen bildet, aus denén sich, selbst wenn dieselben noch sauer reagiren, ein Gemenge von freiem Morphin mit Morphiumacetat ausscheidet. Zur Darstellung des Morphiumacetats übergiesse man 10 Thle. zerriebenen reinen Morphins mit der dreifachen Menge warmen Wassers, füge 7 Thle. verdünnter Essigsäure (von 30 Proc.) zu, filtrire die erzielte Lösung heiss und verdunste sie bei 50 bis 60° C. bis auf 20 Thle. Da gewöhnlich beim Erkalten einer derartig bereiteten Lösung das Morphiumacetat in Folge eingetretener Uebersättigung nicht sofort auskrystallisirt, so füge man der erkalteten, neutral oder schwach sauer reagirenden Flüssigkeit eine geringe Menge festen Morphiumacetats zu und stelle sie alsdann an einen kühlen Ort zur Krystallisation bei Seite. Ist nach einiger Zeit die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt, so presse man dieselbe ab und trockne sie bei gewöhnlicher Temperatur.

Eigenschaften. Das essigsaure Morphin bildet gewöhnlich ein weisses oder gelblich-weisses, mehr oder minder krystallinisches, nach Essigsäure riechendes Pulver, seltener lockere, feine Krystallnadeln. Im möglichst neutralen Zustande löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 20 Thln. Wasser und in 30 Thln. Alkohol von 90 Proc. In der Wärme, namentlich bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure, ist es weit leichter löslich. Das Morphiumacetat besitzt nur eine geringe Beständigkeit. Bei längerer Aufbewahrung verliert es einen Theil seines Essigsäuregehaltes; in Folge dessen wird es zum Theil unlöslich in Wasser und nimmt oberflächlich eine bräunliche Färbung an. Durch Erwärmen wird die Zersetzung des Salzes wesentlich beschleunigt. Dampft man die wässerige Lösung des Morphiumacetats wiederholt im Wasserbade ein, so verbleibt schliesslich essigsäurefreies, gewöhnlich jedoch etwas bräunlich gefärbtes Morphin. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich unter Braunfärbung allmälig eine ähnliche Zersetzung.

Prüfung. Die Brauchbarkeit des essigsauren Morphins ergiebt sich zunächst durch die Farbe und durch die möglichst vollständige Löslichkeit in der 20- bis 30fachen Menge Wasser. Letztere Lösung sei kaum gefärbt, reagire neutral oder doch nur schwach sauer und werde auf Zusatz einer geringen Menge freier Essigsäure vollständig geklärt. Auf Narcotin werde es ebenso wie das Hydrochlorat geprüft. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Morphiumacetat, besonders nach längerer Aufbewahrung, gewöhnlich mit gelblicher Farbe auf. Auf dem Platinbleche erhitzt, hinterlasse es keinen Rückstand.

Valeriansaures Morphin: $C^{17}H^{23}NO^{3}, C^{5}H^{10}O^{2}$, dargestellt durch Uebergiessen von 10 Thln. fein zerriebenen, reinen Morphins mit der dreifachen

Menge verdünnten Alkohols und 4,5 Thln. officineller Valeriansäure, und freiwilliges Verdunstenlassen der erzielten Lösung an einem mässig warmen Orte, bildet leicht zersetzbare, nach Valeriansäure riechende, weissliche, fettglänzende, oft ziemlich grosse, rhombische Krystalle.

Weinsaures Morphin: $(C^{17}H^{23}NO^{8})^{2}C^{4}H^{6}O^{6} + 3H^{2}O$, wird bereitet durch Neutralisation mässig erwärmter Weinsäurelösung (aus 2,5 Thln. Weinsäure bereitet) mit fein gepulvertem, reinem Morphin (etwa 10 Thln.) und langsames Verdunsten der erzielten Lösung. Es bildet warzenförmige, aus dicht verwachsenen Nadeln bestehende Krystallmassen, die sich in etwa 20 Thln. kalten Wassers lösen.

Das mekonsaure Morphin: $(C^{17}H^{23}NO^{8})^{3}, C^{7}H^{4}O^{7}$, bildet eine weissliche, amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse. Es wird dargestellt durch Neutralisation von 10 Thln. fein zerriebenen Morphins mit einer Lösung von 2,5 Thln. Mekonsäure und Eintrocknen der klaren Flüssigkeit bei mässiger Wärme.

Das salicylsaure Morphin: $C^{17}H^{23}NO^{8}, C^{7}H^{6}O^{8}$, ist ein weisses, krystallinisches Pulver. Es wird bereitet durch Neutralisation von 10 Thln. gepulverten reinen Morphins mit einer alkoholischen Lösung von 4,6 Thln. Salicylsäure.

Apomorphin: $C^{17}H^{17}NO^{2}$.

(C: 76,40; H: 6,37; N: 5,24; O: 11,99.)

Apomorphinum.

Das im Jahre 1869 von Matthiesen und Wright entdeckte Apomorphin wird gebildet beim Erhitzen von Morphin oder von Codeïn mit überschüssiger Salzsäure:

$$\underset{\text{Morphin}}{C^{17}H^{19}NO^{3}} = H^{2}O + \underset{\text{Apomorphin}}{C^{17}H^{17}NO^{2}}$$

$$\underset{\text{Codeïn}}{C^{17}H^{18}(CH^{3})NO^{3}} + HCl = H^{2}O + CH^{3}Cl + \underset{\text{Apomorphin}}{C^{17}H^{17}NO^{2}}$$

Dasselbe entsteht ferner beim Erhitzen von Morphin mit concentrirter Chlorzinklösung, sowie bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf dieses Alkaloid (s. S. 995).

Darstellung. Zur Gewinnung des Apomorphins erhitzt man 1 Thl. reinen Morphins mit 10 Thln. Salzsäure von 25 Proc. im zugeschmolzenen Rohre 2 bis 3 Stunden lang auf 140 bis 150° C., versetzt alsdann den erkalteten Rohrinhalt mit Natriumbicarbonat im geringen Ueberschusse und schüttelt die Flüssigkeit unter möglichstem Luftabschlusse mit Aether oder Chloroform rasch aus. Unverändert gebliebenes Morphin bleibt hierbei ungelöst. Fügt man hierauf der Lösung des Apomorphins in Aether oder Chloroform etwas concentrirte Salzsäure zu, so bedecken sich die Wandungen des betreffenden Gefässes alsbald mit Krystallen von salzsaurem Apomorphin. Nach Reinigung letzterer Verbindung durch Umkrystallisation aus wenig heissem Wasser wird die freie Base daraus durch Natriumbicarbonat abgeschieden.

Eigenschaften. Das Apomorphin ist im frisch gefällten Zustande eine rein weisse, amorphe Masse, welche schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. An der Luft

erleidet es unter Grünfärbung sehr rasch eine Veränderung. Die vermuthlich in Folge Aufnahme von Sauerstoff grün gewordene Masse löst sich zum Theil mit schön grüner Farbe in Wasser und in Alkohol auf, dagegen wird sie von Aether und Benzol mit purpurrother, von Chloroform mit violetter Farbe gelöst. Die wässerigen und die alkoholischen Lösungen des reinen Apomorphins sind ungefärbt, sie nehmen jedoch bei der Berührung mit der Luft ebenfalls bald eine grüne Färbung an. Eisenchlorid färbt diese Lösungen zunächst rosenroth, alsbald violett und endlich schwarz. Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelrother bis violetter Farbe. Die Lösungen der Salze edler Metalle werden von Apomorphin, besonders in der Wärme, reducirt. Die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagentien verursacht in Apomorphinlösungen Fällungen.

Salzsaures Apomorphin: $C^{17}H^{17}NO^2$, HCl.

($C^{17}H^{17}NO^2$: 87,97; HCl: 12,03.)

Apomorphinum hydrochloricum, Apomorphinhydrochlorat.

Das nach vorstehenden Angaben bereitete salzsaure Apomorphin bildet kleine, weisse oder grünlich-weisse, glänzende Blättchen oder ein weisses oder grauweisses krystallinisches Pulver von neutraler Reaction. Es löst sich bei 15° C. in etwa 30 Thln. Wasser oder Alkohol; in Aether oder Chloroform ist es fast unlöslich. Von überschüssiger Natronlauge wird es vollständig gelöst; die Lösung nimmt an der Luft rasch eine rothe und allmälig eine schwarze Färbung an. An feuchter Luft färbt sich das Apomorphinhydrochlorat, namentlich bei Zutritt von Licht, bald grün. Eine ähnliche Veränderung erleidet unter den gleichen Bedingungen auch die wässerige Lösung desselben. Durch Zusatz einer geringen Menge Salzsäure wird die Haltbarkeit der wässerigen Lösung erhöht.

Das Apomorphinhydrochlorat findet als Emeticum arzneiliche Anwendung. Es werde vor Luft und Licht geschützt aufbewahrt.

Prüfung. Die Reinheit des Präparats ergiebt sich zunächst durch sein Aeusseres (s. oben). Die wässerige Lösung desselben sei klar, neutral, farblos oder doch nur wenig gefärbt. Präparate, deren wässerige Lösung (1 : 100) smaragdgrün gefärbt ist, sind zu verwerfen.

Hydrocotarnin: $C^{12}H^{15}NO^3 + \frac{1}{2}H^2O$, bildet farblose, bitterschmeckende, alkalisch reagirende, monokline Krystalle, welche sehr leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Aether und Benzol löslich sind. Es schmilzt bei 50° C. und erleidet bei einer über 80° C. liegenden Temperatur unter Rothfärbung eine Zersetzung. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie das Narcotin (s. dort); concentrirte Salpetersäure färbt sich damit gelb. Durch Eisenchlorid werden seine Lösungen nicht gefärbt.

Das Pseudomorphin: $C^{17}H^{19}NO^4$ (Oxymorphin), krystallisirt mit 1 Mol. und mit 4 Mol. Krystallwasser in kleinen, weissen, glänzenden Schuppen, die

keinen Geschmack besitzen und keine alkalische Reaction zeigen. Das Pseudomorphin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, verdünnter Schwefelsäure und Natriumcarbonatlösung, leicht löslich dagegen in Kali- und Natronlauge, sowie in Kalkmilch. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich allmälig mit olivengrüner, in concentirter Salpetersäure mit orangerother Farbe. Eisenchlorid färbt die Lösungen seiner Salze blau. Die Salze des Pseudomorphins sind in Wasser sehr schwer löslich.

Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3 + H^2O$, oder $C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3 + H^2O$.

(C: 68,14; H: 6,62; N: 4,42; O: 15,14; H^2O: 5,68.)

Syn. Codeïnum, Methylmorphin.

Das Codeïn ist im Jahre 1832 von Robiquet entdeckt worden. Dasselbe findet sich in wechselnden Mengen (0,2 bis 0,8 Proc.) in allen Opiumsorten des Handels.

Darstellung. Zur Gewinnung des Codeïns wird das bei der Morphindarstellung resultirende Gemenge von salzsaurem Morphin und Codeïn in Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Morphin durch Ammoniak abgeschieden. Beim Eindampfen des ammoniakalischen Filtrats scheidet sich bei genügender Concentration salzsaures Codeïn aus, welches durch Umkrystallisation von anhaftendem Salmiak und kleinen Mengen beigemengten Morphinchlorhydrats leicht befreit werden kann. Das gereinigte Codeïnchlorhydrat wird hierauf durch überschüssige Kalilauge zersetzt, das abgeschiedene Alkoloid mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zuerst aus Aether, schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Ueber die Ueberführung des Morphins in Codeïn s. S. 997.

Eigenschaften. Das Codeïn scheidet sich aus seiner Lösung in wasserfreiem Aether oder Benzol in kleinen, stark glänzenden, bei 155° C. schmelzenden, wasserfreien, rhombischen Krystallen aus. Aus wasserhaltigem Aether oder aus Wasser krystallisirt es in farblosen, durchsichtigen, oft sehr grossen, rhombischen Octaëdern, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. An trockner Luft und bei mässiger Wärme verwittern letztere Krystalle oberflächlich; bei 100° C. verlieren sie ihr Krystallwasser vollständig. Das Codeïn löst sich bei 15° C. in 80 Thln., bei 100° C. in 15 Thln. Wasser zu einer bitter schmeckenden, stark alkalisch reagirenden, die Polarisationsebene des Lichtes nach links ablenkenden Flüssigkeit. In kochendem Wasser schmilzt es zu farblosen Oeltropfen, welche bei Anwendung einer zur Lösung ausreichenden Wassermenge sich allmälig auflösen. In Alkohol, Aether, Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist das wasserhaltige Codeïn leicht löslich, sehr wenig dagegen in Petroleumäther. In wässerigem Ammoniak löst es sich ebenso reichlich wie in Wasser, dagegen ist es fast unlöslich in Kali- oder Natronlauge; es wird daher durch letztere Flüssigkeiten aus seinen Salzlösungen abgeschieden.

In concentrirter reiner Schwefelsäure löst sich das Codeïn bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung auf; bei mehrtägigem Stehen

oder sogleich beim gelinden Erwärmen nimmt diese Lösung eine bläuliche Färbung an. Erwärmt man Codeïn mit concentrirter Schwefelsäure, der eine sehr geringe Menge von Eisenchloridlösung oder von Salpetersäure zugesetzt ist, so nimmt die Lösung eine tiefblaue Färbung an. Fügt man der auf etwa 150° C. erhitzten Lösung von Codeïn in reiner concentrirter Schwefelsäure nach dem Erkalten einen Tropfen Salpetersäure zu, so tritt eine blutrothe Färbung auf. Froehde'sches Reagens (s. S. 923) löst das Codeïn anfangs mit gelblicher, alsbald in tief Grün und endlich in Blau übergehender Farbe. Bei gelinder Erwärmung treten die gleichen Farbenerscheinungen, jedoch in schnellerer Aufeinanderfolge, ein. Fügt man der Lösung des Codeïns in concentrirter Schwefelsäure zwei bis drei Tropfen einer concentrirten Rohrzuckerlösung zu, so färbt sich dieselbe beim gelinden Erwärmen schön purpurroth.

Concentrirte Salpetersäure löst das Codeïn mit braunrother Farbe. Erwärmt man die Base mit verdünnter Salpetersäure (1,06 specif. Gew.) so lange bis Ammoniak in einer herausgenommenen Probe einen starken Niederschlag erzeugt, so scheidet sich beim Neutralisiren mit Ammoniak Nitrocodeïn: $C^{18}H^{20}(NO^2)NO^3$, in silberglänzenden Blättchen ab.

Wird das Codeïn mit rauchender Salzsäure gekocht, so geht es in salzsaures Chlorocodid: $C^{18}H^{20}ClNO^2, HCl$, über:

$$C^{18}H^{21}NO^3 + 2HCl = H^2O + C^{18}H^{20}ClNO^2, HCl.$$

Das Chlorocodid ist eine weisse, amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, welche beim Erhitzen mit Wasser auf 130 bis 140° wieder in Codeïn zurückverwandelt wird. Lässt man die Einwirkung der rauchenden Salzsäure auf Codeïn 12 bis 15 Stunden lang unter Druck stattfinden, so wird neben Chlorocodid, Chlormethyl und Apomorphinhydrochlorat: $C^{17}H^{17}NO^2, HCl$, gebildet:

$$C^{18}H^{21}NO^3 + 2HCl = CH^3Cl + H^2O + C^{17}H^{17}NO^2, HCl.$$

Wird salzsaures Codeïn mit Chlorzinklösung kurze Zeit auf 180° C. erhitzt, so geht es in amorphes salzsaures Apocodeïn: $C^{18}H^{19}NO^2, HCl$, über:

$$C^{18}H^{21}NO^3, HCl = H^2O + C^{18}H^{19}NO^2, HCl.$$

Das Apocodeïn bildet eine röthliche, amorphe Masse. Wirkt ein grosser Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor auf Codeïn ein, so werden je nach der obwaltenden Temperatur, neben Jodmethyl verschiedene amorphe, jodhaltige Verbindungen erzeugt. Gleichzeitig scheint hierbei auch eine geringe Menge einer wenig beständigen, mit dem Morphin in der Zusammensetzung übereinstimmenden Base, $C^{17}H^{19}NO^3$, gebildet zu werden.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf wässerige Codeïnlösung werden nur harzartige Producte erzeugt. Trägt man jedoch in die auf 70° C. erwärmte Lösung des Codeïns in verdünnter Salzsäure gepulvertes Kaliumchlorat ein, so wird durch Ammoniak Chlorcodeïn: $C^{18}H^{20}ClNO^3$, abgeschieden, welches aus Wasser in farblosen Säulen krystallisirt. Fügt

man zu fein gepulvertem Codeïn bis zur Lösung kleine Mengen von Bromwasser, so scheidet Ammoniak aus dieser Flüssigkeit weisses, krystallinisches Monobromcodeïn: $C^{18}H^{20}BrNO^{3}$, ab; bei Anwendung von überschüssigem Bromwasser wird amorphes Tribromcodeïn: $C^{18}H^{18}Br^{3}NO^{3}$, gebildet. Lässt man die concentrirte alkoholische Lösung gleicher Theile Jod und Codeïn einige Zeit stehen, so scheiden sich rubinrothe, im reflectirten Lichte dunkelviolett erscheinende Krystalle von jodwasserstoffsaurem Codeïndijodid: $C^{18}H^{21}NO^{3}J^{2}$, HJ, aus. Leitet man in concentrirte alkoholische Lösung von Codeïn Cyangas ein, so bildet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Dicyancodeïn: $C^{18}H^{21}NO^{3}(CN)^{2}$. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird das Codeïn in die krystallisirbaren Verbindungen $C^{18}H^{20}ClNO^{2}$ und $C^{18}H^{19}Cl^{2}NO^{2}$ übergeführt.

Das Codeïn ist ein tertiäres Monamin; wird es mit Jodäthyl und wenig Alkohol auf 100° C. erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten weisse Nadeln von Jodäthylcodeïn: $C^{18}H^{21}NO^{3}$, $C^{2}H^{5}J$, aus. Feuchtes Silberoxyd führt letztere Verbindung in das wenig beständige Aethylcodeïnhydroxyd: $C^{18}H^{21}NO^{3}.C^{2}H^{5}.OH$, über. Wird Codeïn mit Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid auf 100° C. erhitzt, so geht es leicht in Acetylcodeïn: $C^{18}H^{20}(C^{2}H^{3}O)NO^{3}$, über.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder mit sehr concentrirter Kalilauge entwickelt das Codeïn Methylamin und Trimethylamin.

Das Codeïn findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung als schlafbringendes Mittel.

Prüfung. Die Reinheit des Codeïns ergiebt sich zunächst durch das Aeussere (s. oben), durch die Löslichkeit in Wasser, in Salmiakgeist (1 : 80), in Aether (1 : 10), sowie durch das vollständige Verbrennen beim Erhitzen auf dem Platinbleche. Durch concentrirte reine Schwefelsäure werde es ohne Färbung gelöst: Narcotin etc. Die wässerige, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung des Codeïns werde durch Eisenchlorid nicht bläulich gefärbt, ebenso wenig trete auf Zusatz von Jodsäurelösung eine Abscheidung von Jod ein: Morphin (vergl. S. 996).

Um in gerichtlich-chemischen Fällen, z. B. bei einer Opiumvergiftung, eventuell das Codeïn von Morphin und Narcotin zu trennen, ist zu beachten, dass das Narcotin bereits aus saurer Lösung von Chloroform aufgenommen wird, dagegen das Codeïn erst aus alkalischer Lösung in das Chloroform oder auch in Aether übergeht. Das Morphin wird weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung von Chloroform oder von Aether aufgenommen. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich in dem Verhalten gegen Codeïn durch besondere Empfindlichkeit aus: Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium und Quecksilberjodid-Jodkalium (noch in einer Verdünnung von 1 : 30000). Gerbsäure, Goldchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure sind nur von geringer Empfindlichkeit. Zur weiteren Constatirung des Codeïns dient besonders sein Verhalten gegen das Froehde'sche Reagens, gegen salpetersäure- und eisenchloridhaltige, sowie gegen reine concentrirte Schwefelsäure (s. oben).

Salze des Codeïns.

Das Codeïn ist eine starke Base, die nicht allein die Säuren vollständig neutralisirt, sondern auch in den Auflösungen von Blei-, Kupfer-, Eisen-, Kobalt- und Nickelsalzen Niederschläge hervorruft und Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Die Codeïnsalze sind meistens krystallisirbar; ihre Lösungen besitzen intensiv bitteren Geschmack. Eisenchlorid ruft in der Lösung der Codeïnsalze keine Färbung hervor: Unterschied von den Morphinsalzen.

Das salzsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, HCl + $2 H^2O$, bildet weisse, nadelförmige, in 20 Thln. Wasser von 15° C. lösliche Krystalle. Das jodwasserstoffsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, HJ + H^2O, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die sich in etwa 60 Thln. kalten Wassers lösen. Das schwefelsaure Codeïn: $(C^{18}H^{21}NO^3)^2H^2SO^4$ + $5 H^2O$, scheidet sich in weissen, glänzenden, in 30 Thln. kalten Wassers löslichen, rhombischen Prismen ab. Das salpetersaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, HNO^3, bildet kleine, prismatische Krystalle. Das phosphorsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, H^3PO^4 + $1\frac{1}{2} H^2O$, scheidet sich auf Zusatz von starkem Weingeist zu einer gesättigten Lösung von Codeïn in Phosphorsäure in kurzen Prismen oder in Schuppen, die in Wasser leicht löslich sind, ab.

Thebaïn: $C^{19}H^{21}NO^3$.

Das von Thiboumery entdeckte und von Pelletier und von Anderson näher untersuchte Thebaïn findet sich nur in geringer Menge im Opium (0,2 bis 0,5 Proc.). Zur Reinigung des Rohthebaïns (s. S. 994) löst man dasselbe in wenig verdünnter Essigsäure, entfärbt die Lösung durch Thierkohle und trägt alsdann in dieselbe gepulverte Weinsäure ein. Nach 24stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Thebaïnbitartrat gesammelt, nach dem Abpressen aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt, hierauf die Base durch Ammoniak daraus abgeschieden und letztere schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Thebaïn krystallisirt aus verdünntem, heissem Alkohol in farblosen, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen, aus starkem Alkohol in dicken Prismen. Es schmizt bei 193° C., besitzt alkalische Reaktion, jedoch keinen Geschmack. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Chloroform und Benzol. Von Aether bedarf es bei 10° C. 140 Thle. zur Lösung. Durch Kalilauge, Ammoniak, Kalkmilch und durch Natriumbicarbonat wird es aus seinen Salzlösungen gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Thebaïn mit tief rother Farbe (noch bei 0,1 mg sichtbar); Froehde'sches und Erdmann'sches Reagens (s. S. 923) verhalten sich ähnlich. Wird das Thebaïn mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, so geht es in die Sulfate zweier mit ihm isomeren, jedoch amorphen Basen, des Thebenins und des Thebaïcins, über. Concentrirte Salpetersäure löst das Thebaïn mit gelber Farbe. Phosphomolybdänsäure, Kalium-Wismuthjodid, Kalium-Quecksilberjodid und Jod-Jodkalium zeigen das Thebaïn noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000 an. Von den Salzen des Thebaïns ist das salzsaure und saure weinsaure krystallisirbar.

Das Thebenin: $C^{19}H^{21}NO^{3}$, ist eine amorphe, in Aether und in Benzol unlösliche, in kochendem Alkohol schwer lösliche Base, deren salzsaures und schwefelsaures Salz krystallisirbar ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Thebenin und seine Salze mit intensiv blauer Farbe. Das Thebaïcin bildet eine gelbe, amorphe Masse, welche in Wasser, Aether und Benzol unlöslich, in kochendem Alkohol schwer löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelblauer, concentrirte Salpetersäure mit dunkelrother Farbe.

Protopin: $C^{20}H^{19}NO^{5}$, ist ein weisses, krystallinisches, bei 202° C. schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol, sowie in Aether und Chloroform ist. Concentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte farblos, bei gelinder Erwärmung mit gelber Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit gelber, allmälig in Roth und endlich in Bläulichroth übergehender Farbe.

Laudanin: $C^{20}H^{25}NO^{4}$, bildet kleine, sternförmig gruppirte, farblose, bei 166° C. schmelzende Prismen, die leicht in kochendem Alkohol, sowie in Benzol und Chloroform, schwer in Aether (1 : 647) löslich sind. Das Laudanin liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze, ebenso geht es auch mit Basen krystallisirbare Verbindungen ein. Concentrirte Salpetersäure löst es mit orangerother, concentrirte Schwefelsäure mit blass rosarother Farbe; bei etwa 150° C. geht letztere Färbung in schmutzig Rothviolett über. Eisenoxydhaltige Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit intensiv rosenrother, bei 150° C. mit schön dunkelvioletter Farbe.

Codamin: $C^{20}H^{25}NO^{4}$, krystallisirt in grossen, farblosen, bei 126° C. schmelzenden, sechsseitigen Prismen, die leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sowie nicht unerheblich in heissem Wasser löslich sind. Die freie Base ist geschmacklos, die Salze derselben, welche amorph sind, besitzen bitteren Geschmack. Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelgrüner, concentrirte, eisenoxydhaltige Schwefelsäure mit blauer Farbe; beim Erwärmen geht letztere Färbung zunächst in Grün und endlich in Dunkelviolett über.

Papaverin: $C^{21}H^{21}NO^{4}$.

Das Papaverin, welches von Merk im Jahre 1848 im Opium entdeckt und später von Anderson und von O. Hesse näher untersucht wurde, findet sich darin in einer Menge von 0,5 bis 1 Proc. Um das Rohpapaverin (s. S. 993) von beigemengtem Narcotin etc. zu befreien, führt man es am geeignetsten in das in Wasser schwer lösliche saure oxalsaure Salz (bei 10° C. 1 : 388) über, reinigt letzteres durch wiederholte Umkrystallisation, bis es sich farblos in concentrirter Schwefelsäure löst, führt es alsdann durch Chlorcalcium in das salzsaure Salz über und scheidet endlich aus letzterem die freie Base durch Ammoniak ab.

Das Papaverin krystallisirt in farblosen, geschmacklosen, zarten, bei 147° C. schmelzenden, neutral reagirenden Prismen, welche leicht in heissem Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether (1 : 258 bei 10° C.) und Benzol sind. Concentrirte Schwefelsäure löst kleine Mengen reinen Papaverins*) ohne Färbung auf; wird die Lösung jedoch erhitzt, so tritt eine dunkelviolette Färbung ein (noch bei 0,05 mg). Uebergiesst man grössere Mengen von Papaverin mit concentrirter Schwefelsäure, so wird es in Folge

*) Unreines Papaverin löst sich in concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte mit blauvioletter Farbe auf.

der hierbei eintretenden Erwärmung sofort mit violetter Farbe gelöst. Froehde'sches Reagens (s. S. 923) löst das Papaverin mit grüner, beim Erwärmen rasch in Blau, dann in Violett und endlich in Kirschroth übergehender Färbung. Salpetersäurehaltige concentrirte Schwefelsäure, sowie concentrirte Salpetersäure lösen das Papaverin mit dunkelrother Farbe. Löst man 1 Thl. des Alkaloids in 10 Thln. Salpetersäure von 1,06 specif. Gewicht und erhitzt die Lösung bis zum Kochen, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle von salpetersaurem Nitropapaverin: $C^{21}H^{20}(NO^2)NO^4, HNO^3 + H^2O$, ab, aus denen durch Einwirkung von Ammoniak blassgelbe Prismen von Nitropapaverin: $C^{21}H^{20}(NO^2)NO^4 + H^2O$, erhalten werden können. Chlorwasser löst das Papaverin mit grünlicher Farbe; auf Zusatz von Ammoniak färbt sich diese Lösung tief rothbraun und nach längerer Zeit fast schwarzbraun. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung des salzsauren Papaverins einen gelben Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Brompapaverin: $C^{21}H^{20}BrNO^4, HBr$. Jodtinctur scheidet aus alkoholischer Papaverinlösung allmälig dunkelrothe Krystalle von jodwasserstoffsaurem Dijodpapaverin: $C^{21}H^{21}NO^4J^2, HJ$, ab. Phosphomolybdänsäure, Kalium-Wismuthjodid und Jod-Jodkalium fällen das Papaverin noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000, Gerbsäure, Goldchlorid und Quecksilberjodid-Jodkalium von 1 : 5000. Essigsäure löst das Papaverin, ohne jedoch dadurch neutralisirt zu werden; verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure rufen in dieser Lösung milchige Trübungen und allmälig Abscheidung der betreffenden Salze hervor.

Das Papaverin findet als schlafbringendes Mittel zeitweilig eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Meconidin: $C^{21}H^{23}NO^4$, ist eine bräunlich-gelbe, durchsichtige, bei 58° C. schmelzende, alkalisch reagirende, amorphe Masse, welche leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton löslich ist. Bei Berührung mit starken Säuren erleidet es leicht eine Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit olivengrüner, concentrirte Salpetersäure mit orangerother Farbe.

Cryptopin, $C^{21}H^{23}NO^5$, bildet farblose, alkalisch reagirende, bei 217° C. schmelzende, sechsseitige Prismen oder körnige Krystalle. Es ist unlöslich in Aether, Benzol und in Petroleumäther, schwer löslich in siedendem Alkohol und in Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit gelber, rasch in Violett übergehender Farbe; eisenoxydhaltige Schwefelsäure ruft sogleich eine dunkelviolette Färbung hervor. Concentrirte Salpetersäure löst das Cryptopin mit orangegelber Farbe. Die Salze des Cryptopins scheiden sich anfänglich meist als gallertartige Massen aus.

Laudanosin: $C^{21}H^{27}NO^4$, bildet lockere, weisse Flocken oder weisse, bei 89° C. schmelzende Nadeln von schwach bitterem Geschmacke und stark alkalischer Reaction. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, sowie in siedendem Benzol und Petroleumäther. Concentrirte Salpetersäure löst es im ersten Moment farblos auf, die Lösung nimmt jedoch bald eine gelbe Färbung an. Concentrirte reine Schwefelsäure färbt sich mit Laudanosin schwach rosa; bei 150° C. geht die Färbung in schmutzig Roth-Violett über. Eisenoxydhaltige Schwefelsäure färbt sich bei 20° C. braunroth, bei 150° C. anfangs grün, dann bleibend dunkelviolett.

Rhoeadin: $C^{21}H^{21}NO^6$, ist in allen Theilen, besonders aber in den Samenkapseln von *Papaver Rhoeas*, sowie auch in den reifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* und in geringer Menge auch im Opium enthalten. Zur Darstellung desselben übersättigt man den concentrirten wässerigen Auszug des Klatschmohns mit Soda, schüttelt wiederholt mit Aether aus und entzieht alsdann das Alkaloid der ätherischen Lösung durch Schütteln mit wässerigem Natrium-

bitartrat. Aus der so gewonnenen Lösung scheidet man das Rhoeadin durch Ammoniak ab, wäscht es zunächst mit Wasser, dann mit heissem Alkohol aus, löst es hierauf in Essigsäure, entfärbt letztere Lösung durch Thierkohle und scheidet endlich die Base durch alkoholisches Ammoniak wieder ab.

Das Rhoeadin bildet kleine, weisse, kaum alkalisch reagirende, nicht giftige, geschmacklose, bei 232° C. schmelzende Prismen, welche in Wasser, Ammoniak, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol fast unlöslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst das Rhoeadin mit olivengrüner, concentrirte Salpetersäure mit gelber Farbe. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen das Alkaloid, ohne von demselben neutralisirt zu werden, bei mässiger Concentration mit purpurrother Farbe auf. Letztere rührt von einer Zersetzung des Rhoeadins in farbloses Rhoeagenin: $C^{21}H^{21}NO^{6}$, und in einen rothen Farbstoff her, dessen Färbungsvermögen von solcher Intensität ist, dass 1 Thl. des durch Säuren zersetzten Rhoeadins noch 10 000 Thle. angesäuerten Wassers purpurroth, 200 000 Thle. intensiv rosa und 800 000 Thle. noch deutlich röthlich färben. Auf Zusatz von Aetzalkalien verschwindet die Färbung, sie wird jedoch durch Säuren wieder hergestellt.

Das mit dem Rhoeadin isomere Rhoeagenin: $C^{21}H^{21}NO^{6}$, kann aus jenen rothen Lösungen durch Ammoniak gefällt und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Es bildet weisse, geschmacklose, bei 223° C. schmelzende, stark alkalisch reagirende Prismen, die in Wasser, Ammoniak, Alkohol und Aether nur wenig löslich sind.

Narcotin: $C^{22}H^{23}NO^{7}$.

Das Narcotin wurde bereits im Jahre 1803 von Derosne dargestellt, jedoch nicht näher in seinen Eigenschaften charakterisirt. Sertürner hielt dasselbe eine Zeit lang für basisch mekonsaures Morphin, bis es Robiquet im Jahre 1817 als ein eigenthümliches Alkaloid des Opiums erkannte.

Das Narcotin ist in dem Opium in einer Menge von 4 bis 8 Proc. enthalten. Ob das in der Wurzel von *Aconitum Napellus* vorkommende Aconellin (s. S. 960) mit Narcotin identisch ist, ist zweifelhaft.

Zur Darstellung des Narcotins lassen sich die Rückstände des Opiums, welche nach der Extraction desselben mit Wasser, behufs Darstellung von Morphin etc. (s. S. 993), verbleiben, gut verwenden, da sie noch den grössten Theil dieses Alkaloids zu enthalten pflegen. Zu diesem Zwecke zieht man diese Rückstände mit verdünnter Salzsäure aus, fällt den Auszug mit Soda und krystallisirt den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag wiederholt aus kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle um. Ueber die Gewinnung des Narcotins aus den Mutterlaugen der Morphindarstellung s. S. 993.

Eigenschaften. Das Narcotin krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, glänzenden, bei 176° C. schmelzenden Nadeln, welche keinen Geschmack und keine alkalische Reaction besitzen. In kaltem Wasser ist das Alkaloid unlöslich; auch kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf. In Chloroform und in siedendem Alkohol löst es sich sehr leicht auf; aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich beim Erkalten bis auf geringe Mengen wieder ab. An Aether erfordert es bei 16° C.

166 Thle., an Benzol 22 Thle., an Amylalkohol 300 Thle. zur Lösung. Die neutralen Lösungen des Narcotins drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links, die sauren Lösungen dagegen nach rechts. Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcotin anfänglich mit grünlich-gelber, allmälig in Rothgelb und nach einigen Tagen in Cerisroth übergehender Färbung. Die gelbe Lösung des Narcotins in concentrirter Schwefelsäure nimmt bei schwachem Erwärmen eine gelbrothe, dann carmoisinrothe Farbe an; bei einer Temperatur, wo die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, bilden sich von der Oberfläche der Lösung aus blauviolette Streifen, schliesslich tritt eine schmutzig rothviolette Färbung ein. Die gleichen Erscheinungen treten auf, wenn man das Narcotin in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) löst und die Lösung vorsichtig auf einer kleinen Flamme verdunstet. Erdmann'sches Reagens (s. S. 923) löst das Narcotin allmälig mit schön rother, Froehde'sches Reagens (s. S. 923) mit grünlicher Farbe auf. Wendet man eine concentrirtere Lösung von Ammoniummolybdat (auf 1 ccm Schwefelsäure etwa 0,01 Molybdat) an, so geht die anfänglich grünliche Färbung bald in ein schönes Kirschroth über.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Narcotin schon in der Kälte unter reichlicher Entwickelung von rothen Dämpfen in ein rothes Harz, welches beim Erwärmen mit Kalilauge Methylamin entwickelt. Erwärmt man 1,25 Thle. Narcotin mit 3,5 Thln. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht und 10 Thln. Wasser auf 49° C., so schmilzt es und löst sich allmälig auf. Beim Erkalten scheiden sich alsdann farblose, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Alkohol und Aether reichlich lösliche Nadeln von Teropiammon: $C^{30}H^{29}NO^{13}$, ab; durch Kochen mit Kalilauge wird letztere Verbindung unter Aufnahme von Wasser in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, und Ammoniak zerlegt. Aus der von dem Teropiammon getrennten Flüssigkeit wird durch Uebersättigen mit Kalilauge Cotarnin: $C^{12}H^{13}NO^{3}$, abgeschieden, während in der alkalischen Lösung Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^{6}$, Apophyllensäure: $C^{8}H^{7}NO^{4}$, und Meconin: $C^{10}H^{10}O^{4}$, verbleiben. Beim Erhitzen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure wird das Narcotin unter schwacher Entwickelung von Kohlensäure in Cotarnin: $C^{12}H^{13}NO^{3}$, und in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, verwandelt:

$$C^{22}H^{23}NO^{7} + O = C^{12}H^{13}NO^{3} + C^{10}H^{10}O^{5}.$$

Bei Anwendung von Braunstein und Salzsäure entsteht gleichzeitig auch Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^{6}$. Die gleichen Zersetzungsproducte werden aus dem Narcotin gebildet, wenn dessen salzsaure Lösung mit überschüssigem Platinchlorid erhitzt wird. Wird das Narcotin längere Zeit mit concentrirter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure, oder mit einem Gemische gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Wasser erhitzt, so treten successive drei Molecüle Methylamin aus und es entstehen drei neue, bis jetzt nur wenig studirte Basen, $C^{21}H^{21}NO^{7}$, $C^{20}H^{19}NO^{7}$ und $C^{19}H^{17}NO^{7}$. In trocknem Chlorgase nimmt das Narcotin eine rothbraune, im Bromdampfe eine pomeranzengelbe, im Joddampfe eine

gelbbraune Farbe an. Chlorwasser färbt die Lösung des Narcotins gelbgrün, auf Zusatz von Ammoniak nimmt das Gemisch eine rothbraune Farbe an. Durch längeres Kochen mit Wasser spaltet sich das Narcotin in Cotarnin und Meconin:

$$C^{22}H^{23}NO^7 = C^{12}H^{13}NO^3 + C^{10}H^{10}O^4.$$

Wird es mit Wasser auf 250° C. erhitzt, so tritt unter Bildung von Trimethylamin tiefer greifende Zersetzung ein. Letztere Verbindung bildet sich auch, neben Methylamin und anderen, vielleicht der Pyridinreihe angehörenden Basen, beim Erhitzen des Alkaloids mit festem Kali- oder Natronhydrat. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge oder beim Erwärmen mit Barytwasser wird das Narcotin gelöst, indem es in die Salze der nicht näher bekannten Narcotinsäure übergeht.

Mit Säuren verbindet sich das Narcotin zu sauer reagirenden, meist nicht krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen. Die Narcotinsalze schwächerer Säuren werden durch viel Wasser, die der flüchtigen Säuren schon beim Eindampfen ihrer Lösungen unter Abscheidung von Narcotin zerlegt. Eisenchlorid ruft in diesen Salzlösungen keine Blaufärbung hervor. Ammoniak, ätzende, kohlensaure und saure kohlensaure Alkalien scheiden das Narcotin aus seinen Salzlösungen als weisses, krystallinisches, in einem Ueberschusse der Fällungsmittel unlösliches Pulver ab.

Das Narcotin hat zeitweilig eine beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden. Im Vergleich mit den übrigen Opiumalkaloiden besitzt das Narcotin nur eine geringe Wirksamkeit.

Für den Nachweis des Narcotins in toxicologischen Fällen ist es bemerkenswerth, dass dasselbe schon aus saurer Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Benzol, Petroleumäther und Amylalkohol entziehen der sauren Lösung kein Narcotin. Bei einer Vergiftung mit Opium kann durch dieses Verhalten das Narcotin leicht von dem Morphin, Codeïn, Thebaïn und Narceïn getrennt werden (vergl. S. 1007). Papaverin wird von Chloroform zum Theil auch schon aus saurer Lösung aufgenommen. Von dem Morphin lässt sich das Narcotin leicht durch seine Löslichkeit in Aether und Benzol, sowie durch seine Unlöslichkeit in essigsäurehaltigem Wasser (1 ccm Wasser, 2 Tropfen Essigsäure) trennen. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid und Kalium-Wismuthjodid durch besondere Empfindlichkeit aus (noch in einer Verdünnung von 1 : 5000). Zur Nachweisung des Alkaloides dient besonders sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Froehde'sches Reagens (s. oben).

Das Cotarnin: $C^{12}H^{13}NO^3 + H^2O$, welches als Oxydations- und Spaltungsproduct des Narcotins auftritt (vergl. oben), krystallisirt aus Wasser in farblosen, sternförmig gruppirten, bei 100° C. schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, nicht dagegen in Kalilauge lösen. Es ist eine einsäurige, schwach alkalisch reagirende, sehr bitter schmeckende Base, welche mit Säuren leicht lösliche, gut krystallisirende Salze bildet. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Cotarnin in Apophyllensäure: $C^8H^7NO^4$, verwandelt; gleichzeitig entsteht salpetersaures Methylamin, jedoch keine sogenannte Cotarninsäure: $C^{11}H^{12}O^5$. Die Apo-

phyllensäure ist einbasisch. Sie bildet farblose Rhombenoctaëder oder kurze, bei 241 bis 242° C. schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 240 bis 250° C. geht sie unter Abspaltung von Chlormethyl in Cinchomeronsäure: $C^5H^3N(CO.OH)^2$ (vergl. S. 910), über. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140 bis 150° C. wird das Cotarnin unter Abspaltung von Chlormethyl in das salzsaure Salz der Cotarnaminsäure: $C^{11}H^{11}NO^3, HCl + H^2O$, welches aus Wasser in weissen Nadeln krystallisirt, verwandelt. Durch Einwirkung von Brom auf Cotarnin und durch Erhitzen der hierbei entstehenden Bromadditions-, bezüglich Bromsubstitutionsproducte des Cotarnins für sich oder mit Wasser oder mit Salzsäure werden verschiedene, basische Eigenschaften besitzende Verbindungen gebildet, welche als Tarconin: $C^{11}H^9NO^3$, Nartin: $C^{20}H^{16}N^2O^6$, Cupronin: $C^{21}H^{18}N^2O^6$, Tarnin: $C^{10}H^9NO^3$, Cuprin: $C^{11}H^7NO^3$, Dibromapophyllin: $C^{14}H^{10}Br^4N^2O^4$, bezeichnet werden.

Die Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$, welche neben Cotarnin, Meconin, Opiansäure und Apophyllensäure bei der Oxydation des Narcotins gebildet wird, krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, farblosen Prismen mit verschiedenem Krystallwassergehalte. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Wasserfrei schmilzt sie bei 182° C. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt sie in Protocatechusäure (s. S. 756), Methylchlorid und Kohlensäureanhydrid, beim Erhitzen mit Natronkalk in Dimethylbrenzcatechin: $C^6H^4(OCH^3)^2$ (s. S. 709), und Kohlensäureanhydrid.

Die Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, bildet farblose, feine, bei 140° C. schmelzende Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Bei der Oxydation liefert sie Hemipinsäure, beim Erhitzen mit Natronlauge Meconin und Hemipinsäure. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird sie in Protocatechusäurealdehyd (s. S. 725), Kohlensäureanhydrid und Chlormethyl gespalten.

Das Meconin: $C^{10}H^{10}O^4$ (Opianyl), ist in einer Menge von etwa 0,3 Proc. in dem Opium enthalten. Es bildet sich neben Cotarnin beim längeren Kochen von Narcotin mit Wasser (s. oben), sowie bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff oder von Natronlauge auf Opiansäure. Es bildet glänzende, farblose, bei 110° C. schmelzende Nadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und in Aether löslich sind. In Aetzalkalien löst es sich auf zu Salzen der im freien Zustande nicht bekannten Meconinsäure: $C^{10}H^{12}O^5$.

Narceïn: $C^{23}H^{29}NO^9$.

Das im Jahre 1832 von Pelletier entdeckte Narceïn findet sich in einer Menge von 0,1 bis 0,4 Proc. im Opium vor. Ob dasselbe auch in den reifen Kapseln des blausamigen Mohns vorkommt, ist zweifelhaft. Ueber die Darstellung dieses Alkaloids s. S. 994.

Das Narceïn krystallisirt in langen, weissen, glänzenden, häufig zu Büscheln vereinigten oder verfilzten Nadeln von schwach bitterem, hinterher styptischem Geschmacke. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. Das aus Wasser von 60° C. krystallisirte Narceïn enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche leicht bei 100° C. entweichen. Wird alsdann das Alkaloid auf 115° erhitzt, so verliert es weitere Mengen von Wasser, die, wenn die Temperatur auf 140° C. steigt, schliesslich noch einem Molecül entsprechen. Der nun verbleibende Rückstand enthält kein Narceïn mehr, sondern ein Gemisch aus mehreren amorphen Basen mit einer Substanz, welche besonders in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt wird. Das Narceïn schmilzt bei 145,2° C. Bei höherer Temperatur entwickelt es nach Häringslake riechende Dämpfe (Trimethyl-

amin?); bei nicht zu langem und zu starkem Erhitzen giebt alsdann der Rückstand an Wasser eine Substanz ab, die sich mit Eisenchlorid schwarzblau färbt. In kaltem Wasser ist das Narceïn nur wenig (bei 13° C. 1 : 1285) löslich, leichter löst es sich in kochendem Wasser. Die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbreie. Wässeriges Ammoniak, Kali- oder Natronlauge lösen es leichter auf als Wasser. Auch in kaltem Alkohol, Chloroform und Amylalkohol ist das Narceïn schwer löslich, leichter löslich aber in der Wärme. In Aether, Benzol und Petroleumäther ist es unlöslich. Die Lösungen des Narceïns lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narceïn (noch 0,1 mg) mit graubrauner Farbe, die bei längerem Stehen (nach 24 Stunden), sogleich beim Erwärmen in Blutroth übergeht. Froehde'sches Reagens (s. S. 923) ruft zunächst eine braungrüne, allmälig in Grün und endlich in Blutroth übergehende Fäbung hervor; bei gelinder Erwärmung tritt rasch eine Rothfärbung ein. Erwärmt man etwas beträchtlichere Mengen von Narceïn mit concentrirterem Froehde'schen Reagens (auf 1 ccm Schwefelsäure 0,01 g Molybdat) bis zum Auftreten der Rothfärbung und lässt dann erkalten, so nimmt die Lösung allmälig vom Rande her eine intensiv blaue, sehr beständige Färbung an. Erdmann's Reagens (s. S. 923) und concentrirte Salpetersäure lösen das Narceïn mit gelber Farbe auf. Uebergiesst man das Narceïn in einem Uhrglase mit Chlorwasser und setzt alsdann unter Umrühren einige Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht sofort eine tief rothe Färbung, welche durch einen Ueberschuss von Ammoniak, sowie auch beim Erwärmen nicht verschwindet. Jodwasser färbt festes Narceïn ähnlich der Stärke intensiv blau. Kalium-Zinkjodid*) ruft noch in einer 1 : 1000 verdünnten Lösung des Alkaloids (bei 0,5 mg) eine Abscheidung von weissen, haarförmigen Krystallen hervor, welche nach einiger Zeit eine blaue Färbung annehmen. Die Blaufärbung tritt sofort ein, wenn man dem Kalium-Zinkjodid etwas Jodlösung zusetzt. Wird Narceïn eine Stunde lang mit concentrirter Salzsäure auf 100° C. erhitzt, so verliert es 1 Mol. Wasser; die hierdurch entstehende Base $C^{23}H^{27}NO^{8}$ ist amorph und giebt amorphe Salze. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid findet eine Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus dem Narceïn und Bildung von krystallisirbarem Aponarceïn: $C^{23}H^{25}NO^{7}$, statt. Nascirender Wasserstoff entzieht dem Narceïn einen Theil seines Sauerstoffgehaltes; durch Eisenchlorid oder durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird es unter Bildung von Hemipinsäure zersetzt.

Obschon das Narceïn nur eine sehr schwache Base ist, so verbindet es sich doch mit Säuren zu krystallisirbaren, jedoch nicht sehr beständigen Salzen. Das salzsaure Narceïn: $C^{23}H^{29}NO^{9}$, HCl + $3H^{2}O$, scheidet sich aus einer Lösung von Narceïn in überschüssiger Salzsäure in farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln aus. Durch Erwärmen mit viel Wasser erleidet das Salz eine Zersetzung. Das schwefelsaure Narceïn: $C^{23}H^{29}NO^{9}$, $H^{2}SO^{4}$ + $10H^{2}O$, krystallisirt aus seiner concentrirten, viel freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung in farblosen Prismen; aus verdünnten und weniger sauren Lösungen scheiden sich Verbindungen von unbestimmter Zusammensetzung aus. Kochendes Wasser zerlegt die Narceïnsulfate in Narceïn und Schwefelsäure.

Das Narceïn findet seiner schlafbringenden Wirkung wegen eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Für den Nachweis des Narceïns in toxicologischen Fällen ist es von Wichtigkeit, dass dasselbe von Aether, Benzol und Petroleumäther weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung aufgenommen wird. Amylalkohol und

---

*) 10 Thle. ZnJ, 20 Thle. KJ und 70 Thle. Wasser.

Chloroform entziehen dieses Alkaloid nur zum Theil seiner sauren oder alkalischen Lösung. Phosphomolybdänsäure, Kalium-Wismuthjodid, Kalium-Quecksilberjodid und Jod-Jodkalium zeigen das Narceïn noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000 an. Zur näheren Charakterisirung des Narceïns dient besonders sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Froehde'sches Reagens und Kalium-Zinkjodid (s. oben).

Das Lanthopin: $C^{23}H^{25}NO^{4}$, bildet ein weisses, krystallinisches, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver, welches kaum in Alkohol, Aether und Benzol löslich ist, sich aber ziemlich leicht in Chloroform löst. Es besitzt keinen Geschmack und ist indifferent gegen Lackmuspapier. Concentrirte Schwefelsäure löst das Lanthopin mit schwach violetter, beim Erhitzen in Dunkelbraun übergehender Farbe. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein dunkelrothes, sich allmälig mit orangerother Farbe auflösendes Harz.

Das Gnoscopin: $C^{34}H^{36}N^{2}N^{11}$(?), krystallisirt aus Alkohol in dünnen, bei 233° C. schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (1 : 1500) sind. In Kalilauge ist es unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelblicher, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in ein beständiges Roth übergehender Farbe.

Das Opianin, welches früher als ein eigenthümliches Alkaloid des Opiums angesehen wurde, ist identisch mit dem Narcotin. Das sogenannte Porphyroxin (Opin), welches als der rothfärbende Bestandtheil des Opiums betrachtet wurde, besteht aus einem Gemenge verschiedener Opiumalkaloide. Ob das Metamorphin, das Deuteropin und das Papaverosin als eigenthümliche Basen des Opiums anzusehen sind, ist noch zweifelhaft.

Chelidoniumbasen.

Chelidonin, Chelerythrin.

Das Chelidonin: $C^{19}H^{17}N^{3}O^{8}$, findet sich neben Chelerythrin: $C^{19}H^{17}NO^{4}$, vermuthlich gebunden an Chelidonsäure (s. S. 523), in dem Kraute, den unreifen Samenkapseln und besonders in der Wurzel von *Chelidonium majus*. Zur Darstellung desselben extrahirt man die Chelidoniumwurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser, fällt den Auszug mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag aus, presst ihn und löst ihn in schwefelsäurehaltigem Alkohol. Nach dem Abdestilliren des Alkohols fällt man abermals mit Ammoniak, entzieht alsdann dem bei gelinder Wärme getrockneten Niederschlage durch Aether das Chelerythrin, löst den Rückstand in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser und scheidet das Chelidonin durch Zusatz von concentrirter Salzsäure als Chlorhydrat ab. Nach wiederholter Umkrystallisation wird letzteres Salz durch Ammoniak zerlegt und die freie Base endlich aus siedendem Weingeist krystallisirt.

Das Chelidonin bildet farblose, glasglänzende, geruchlose, bitter schmeckende, alkalisch reagirende Tafeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Es schmilzt bei 130° C.; mit den Wasserdämpfen ist es flüchtig. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und in Aether schwer löslich. Die Salze des Chelidonins sind krystallisirbar. Das Hydrochlorat ist in Wasser schwer (1 : 325 bei 18° C.), in starker Salzsäure unlöslich.

Das Chelerythrin: $C^{19}H^{17}NO^{4}$, (Sanguinarin, Pyrrhopin), ist neben Chelidonin im *Chelidonium majus* enthalten (s. oben). Es kommt ferner in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* und von *Glaucium luteum* vor. Das nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung (s. oben) verbleibende terpentinartige Rohchelerythrin wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung

nach dem Filtriren zur Trockne gebracht und der Rückstand nach dem Waschen mit Aether in wenig kaltem Wasser gelöst, wobei beigemengtes salzsaures Chelidonin zurückbleibt. Das aus letzterer Lösung durch Ammoniak gefällte Chelerythrin wird endlich nach dem Trocknen aus Aether umkrystallisirt.

Das Chelerythrin krystallisirt in farblosen, zu Warzen gruppirten, bitter schmeckenden Nadeln, deren Staub zum Niesen reizt. Bei 65° C. erweicht es harzartig. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Seine schwer krystallisirbaren Salze sind schön orangeroth gefärbt.

Puccin und Sanguinaria-Porphyroxin sind zwei wenig bekannte Alkaloide, die neben Chelerythrin in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* enthalten sind.

Das Glaucin kommt in dem einjährigen Kraute von *Glaucium luteum* vor. Zu seiner Darstellung versetzt man den ausgepressten Saft des Krautes mit Bleiacetat, entfernt aus dem Filtrate den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff, neutralisirt und fällt das Alkaloid durch Gerbsäure aus. Der Niederschlag wird alsdann mit Kalkhydrat und Alkohol digerirt, aus dem Filtrate der gelöste Kalk durch Kohlensäure entfernt, die filtrirte Lösung verdunstet, der Rückstand mit wenig kaltem Wasser gewaschen und endlich aus kochendem Wasser krystallisirt. Das Glaucin bildet weisse, glänzende, bitter schmeckende, alkalisch reagirende, schon unter 100° C. schmelzende Schuppen, die sich im Sonnenlichte roth färben. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in kochendem; von Alkohol und Aether wird es leicht gelöst. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich blauviolett; auf Zusatz von Wasser entsteht eine pfirsichblüthrothe Lösung, in der Ammoniak einen indigblauen Niederschlag hervorruft. Concentrirte Salzsäure verhält sich ähnlich wie die Schwefelsäure.

Das Glaucopikrin ist in der Wurzel von *Glaucium luteum* neben Chelerythrin enthalten. Die Base wird gewonnen, indem man aus dem mit essigsäurehaltigem Wasser bereiteten Auszuge der Wurzel zunächst das Chelerythrin durch Ammoniak fällt und sie alsdann aus dem mit Essigsäure neutralisirten Filtrate durch Gerbsäure abscheidet. Die Reinigung geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Glaucins. Das Glaucopikrin bildet, aus Aether umkrystallisirt, weisse, bitter schmeckende, alkalisch reagirende Körner, die sich in Wasser, besonders in kochendem, lösen; in Alkohol ist es leicht, in Aether schwer löslich. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich dunkel grasgrün.

Corydalin, $C^{18}H^{19}NO^{4}$, findet sich in der Wurzel von *Corydalis cava* und zahlreichen anderen Corydalisarten. Zur Darstellung wird der mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei 50° C. aus den Wurzeln bereitete Auszug mit Bleiessig gefällt, aus dem Filtrate der Bleiüberschuss durch verdünnte Schwefelsäure entfernt und alsdann die Base aus der stark sauren Lösung durch phosphowolframsaures Natrium abgeschieden. Der mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschene, gut abgepresste Niederschlag wird hierauf mit Kreide eingetrocknet und die trockne Masse mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols scheidet sich das Corydalin aus der dickflüssigen Lösung grösstentheils in Krystallen aus, die durch Umkrystallisation aus Aetheralkohol zu reinigen sind. Das Corydalin krystallisirt in weissen, in alkoholischer Lösung bitter schmeckenden und alkalisch reagirenden Nadeln, die bei 130° C. schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Seine Salze sind meist krystallisirbar. Concentrirte Schwefelsäure löst es farblos, concentrirte Salpetersäure mit goldgelber Farbe.

Fumarin ist in dem frischen Kraute von *Fumaria officinalis* enthalten und kann daraus in ähnlicher Weise wie das Corydalin aus Corydaliswurzel dargestellt werden. Es krystallisirt in farblosen, sechsseitigen, rhombischen Prismen, deren Lösung bitter schmeckt und alkalisch reagirt. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol, aber nicht in Aether. Seine Salze sind meist krystallisirbar. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelvioletter, allmälig in Braungrün übergehender Farbe. Concentrirte Salpetersäure löst es ohne Färbung.

Chinabasen.

Chinin, Chinidin, Diconchinin, Cinchonin, Cinchonidin, Dicinchonin, Homocinchonin, Homocinchonidin, Dihomocinchonidin, Chinamin, Conchinamin, Paricin, Paytin, Paytamin, Cusconin, Aricin, Cusconidin.

Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O$.

(C: 63,49; H: 6,35; N: 7,41; O: 8,47; H^2O: 14,28.)

Geschichtliches. Die ersten Chinarinden scheinen im Jahre 1639 nach Europa gelangt zu sein, nachdem zuvor die fiebertreibende Wirkung derselben durch die Gräfin Cinchon, die Gemahlin des damaligen Vicekönigs von Peru, erprobt worden war. Der wirksame Bestandtheil dieser Rinden, das Chinin, wurde im Verein mit dem Cinchonin erst im Jahre 1820 von Pelletier und Caventou isolirt, nachdem früher bereits Fourcroy (1792), Vauquelin (1809), Gomez (1811) und Pfaff (1814) bemüht gewesen waren, diese Aufgabe zu lösen. Die procentische Zusammensetzung des Chinins ermittelte Liebig im Jahre 1838; er nahm jedoch die Formel $C^{10}H^{12}NO$ an, die erst von Regnault (1838) in $C^{20}H^{24}N^2O^2$ umgeändert wurde.

Vorkommen. Das Chinin findet sich neben Cinchonin und anderen Basen in Gestalt von chinagerbsaurem und chinasaurem Salze besonders in der Rinde von *Cinchona Calisaya*, *C. officinalis*, *C. succirubra*, *C. lancifolia* und der in Java cultivirten *Calisaya Ledgeriana*. Auch die als *China cuprea* bezeichnete falsche Chinarinde enthält beträchtliche Mengen von Chinin. Der Gehalt der verschiedenen Rinden an Chinin ist ein sehr wechselnder; die alkaloidreichsten südamerikanischen Rinden pflegen selten mehr als 5 Proc., gewöhnlich nur 2 bis 3 Proc. davon zu enthalten, in der Rinde der javanischen *Calisaya Ledgeriana* ist dagegen zeitweilig ein Chiningehalt von 13 Proc. beobachtet worden. Es kommen sogar Chinarinden von normaler äusserer Beschaffenheit vor, welche ganz frei von Alkaloiden sind.

Darstellung. Zur Gewinnung des freien Chinins, *Chinium purum*, bedient man sich des genügend gereinigten Chininsulfats, welches gewöhnlich direct aus den Chinarinden dargestellt wird. Zu diesem Zwecke löst man dasselbe in der 30- bis 40 fachen Menge Wasser unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure auf und versetzt die Lösung mit Ammoniak im Ueberschusse.

Es scheidet sich hierdurch zunächst ein weisser, käsiger, amorpher Niederschlag von wasserfreiem Chinin aus, welcher jedoch nach kurzer Zeit sich in das krystallinische Hydrat $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2} + 3H^{2}O$ verwandelt. Letzteres ist zu sammeln, durch Waschen mit kaltem Wasser von Ammoniaksalz zu befreien und endlich im Dunkeln bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur zu trocknen.

Eigenschaften. Das auf vorstehende Weise dargestellte Chininhydrat: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2} + 3H^{2}O$, bildet ein weisses, krystallinisches, an der Luft leicht verwitterndes, alkalisch reagirendes, bitter schmeckendes Pulver. Durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol oder durch langsames Abkühlen einer bei 100° C. im zugeschmolzenen Rohre gesättigten Lösung von Chinin in starkem Salmiakgeiste wird es in langen, zarten, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Aus einer kochend gesättigten wässerigen Lösung, ebenso aus einer bis zur Krystallhaut eingedampften wässerigen Lösung scheidet sich beim Abkühlen wasserfreies Chinin ab. Auch aus der Lösung des Chininhydrats in starkem Alkohol, in Aether, in Benzol und in siedendem Petroleumäther scheidet sich die Base im wasserfreien Zustande ab. Ueberlässt man die Auflösung des Chininhydrats in heissem verdünntem Alkohol bei 30° C. längere Zeit sich selbst, so scheidet sich das wasserfreie Chinin in langen, seidenglänzenden Nadeln aus. Ueber Schwefelsäure verliert das Chininhydrat 2 Mol. Wasser, das dritte Molecül Wasser entweicht erst beim allmäligen Erwärmen auf 100° C. Das Chininhydrat schmilzt bei 57° C., bei weiterem Erhitzen wird es wieder fest, um dann von Neuem bei 177° C., dem Schmelzpunkte des wasserfreien Chinins, sich zu verflüssigen. Ueber letztere Temperatur hinaus erhitzt, erleidet das Chinin eine Zersetzung, indem es unter Aufblähen allmälig eine schwammige, schwer verbrennliche Kohle abscheidet. Das Chininhydrat löst sich bei 15° C. in 1670 Thln., das wasserfreie Chinin in 1960 Thln. Wasser; an kochendem Wasser erfordert das Chinin etwa 900 Thle. zur Lösung. Durch Ammoniak wird die Löslichkeit des Chinins in Wasser erhöht, durch Kali- oder Natronhydrat dagegen vermindert. In Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist besonders die wasserfreie Base leicht löslich. 1 Thl. Chininhydrat bedarf bei 10° C. nur 1 Thl. Aether von 0,730 specif. Gewicht zur Lösung; 1 Thl. wasserfreier Base erfordert hierzu etwa 2 Thle. Chloroform. Benzol löst das Chinin in geringerer Menge; sehr wenig löst es sich in Petroleumäther und in Glycerin (1 : 200). Die Auflösungen des Chinins lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, und zwar ist die Ablenkung je nach der Concentration der Lösung und je nach der Natur des Lösungsmittels eine verschieden starke. Die wässerige Lösung des Chinins erleidet im zerstreuten Tageslicht keine Veränderung, im Sonnenlichte dagegen trübt sie sich schon nach wenigen Stunden, nimmt gelbliche Farbe an und scheidet allmälig rothbraune, amorphe, in Alkohol und Aether unlösliche Flocken von Quiniretin ab.

Fügt man der wässerigen oder alkoholischen Lösung des Chinins Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Weinsäure, Citronensäure, Schwe-

felsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure zu, so nimmt dieselbe eine schön blaue Fluorescenz an. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Chininlösung zeigt letztere noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure rufen keine Fluorescenz hervor, sie heben dieselbe sogar auf, wenn sie einer fluorescirenden Chininlösung zugesetzt werden. Auch die Chlor-, Brom- und Jodmetalle (Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid ausgenommen), sowie Ferricyankalium, Rhodankalium und unterschwefligsaures Natrium heben die Fluorescenz angesäuerter Chininlösungen auf.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Chinin farblos oder mit blassgelblicher Farbe; rauchende Schwefelsäure führt dasselbe in die in Wasser leicht lösliche, amorphe Chininschwefelsäure (Sulfochininsäure): $C^{40}H^{48}N^4O^4.SO^3$, über. In concentrirter Salpetersäure löst sich das Chinin ohne Färbung auf; wird es mit der 25- bis 30fachen Menge Salpetersäure von 1,185 specif. Gewicht so lange gekocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird, so scheiden sich aus der bis zum dünnen Syrup eingedampften Flüssigkeit allmälig Krystalle von Cinchomeronsäure: $C^5H^3N(CO.OH)^2$ (28 Proc. vom angewendeten Chinin), aus (s. S. 910). Beim Eintragen von Chinin in ein kalt gehaltenes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird amorphes, in Wasser und Aether schwer lösliches, in Alkohol und in Säuren leicht lösliches Dinitrochinin: $C^{20}H^{22}(NO^2)^2N^2O^2 + H^2O$, gebildet. Unterwirft man das Chinin der Oxydation mittelst Chromsäure (10 Thle. Chininsulfat: $[C^{20}H^{24}N^2O^2]^2H^2SO^4 + 2H^2O$, 30 Thle. Schwefelsäure, 200 Thle. Wasser, 20 Thle. Chromsäureanhydrid), so wird neben anderen Producten Chininsäure: $C^{11}H^9NO^3$ oder $C^9H^5N \begin{cases} OCH^3 \\ CO.OH \end{cases}$ (Methyloxychinolincarbonsäure), in beträchtlicher Menge gebildet.

Die Chininsäure: $C^{11}H^9NO^3$, krystallisirt in langen, dünnen, schwach gelblichen, bei 280° C. schmelzenden Prismen, die sich sehr schwer in Wasser, leichter in verdünnten Mineralsäuren, schwer in Alkohol, kaum in Aether und in Benzol lösen. Die alkoholische Lösung der Chininsäure besitzt intensiv blaue Fluorescenz. Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat geht die Säure in Pyridintricarbonsäure: $C^5H^2N(CO.OH)^3$, durch Erhitzen mit Salzsäure auf 220 bis 230° C. unter Abspaltung von Chlormethyl in Xanthochinsäure: $C^{10}H^7NO^3$ oder $C^9H^5N \begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$ (Oxychinolincarbonsäure), über. Letztere Verbindung bildet kleine, gelbe, oberhalb 300° C. unter Zersetzung schmelzende Körner, deren Lösung keine Fluorescenz zeigt.

Wird das Chinin unter sorgfältiger Abkühlung mit Eis bei Gegenwart von Schwefelsäure derartig mittelst Kaliumpermanganat der Oxydation unterworfen, dass auf 1 Mol. des Alkaloids 4 Atome Sauerstoff zur Einwirkung gelangen, so wird dasselbe im Wesentlichen in Chitenin: $C^{19}H^{22}N^2O^4$, und Ameisensäure verwandelt:

$$C^{20}H^{24}N^2O^2 + 4O = C^{19}H^{22}N^2O^4 + CH^2O^2.$$

Das gebildete Chitenin kann dem ausgeschiedenen Manganniederschlage durch Auskochen mit verdünntem Alkohol entzogen werden.

Das Chitenin: $C^{19}H^{22}N^2O^4 + 4H^2O$, krystallisirt in wohl ausgebildeten, farblosen Prismen, welche ihr Krystallwasser erst bei 120° C. verlieren. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in absolutem Alkohol und in Aether nahezu unlöslich. Von Ammoniak oder Kalilauge enthaltendem Wasser wird es leicht gelöst. Die Lösung desselben reagirt neutral. Das Chitenin ist nur eine schwache Base. Mit dem Chitenin scheint das sogenannte Dihydroxylchinin: $C^{20}H^{26}N^2O^4 + 4H^2O$ (?), welches bei grossen Chiningaben sich spurenweise im Harn findet, identisch zu sein.

Bei der Einwirkung grösserer Mengen von Kaliumpermanganat auf Chinin (1 g Sulfat, 8,5 bis 9,5 g Permanganat), besonders unter Anwendung von Wärme, wird dasselbe zu Pyridintricarbonsäure: $C^5H^2N(CO.OH)^3$ (s. S. 911), Oxalsäure und anderen Säuren oxydirt. Wird das Chinin oder sein Sulfat mit gesättigter rauchender Salzsäure auf 140° C. erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten der genügend concentrirten Lösung lange, nadelförmige Krystalle der Verbindung $C^{20}H^{23}ClN^2O, 2HCl + H^2O$ ab, deren sauer reagirende Lösung durch Chlorwasser und Ammoniak (siehe unten) nicht grün gefärbt wird. Die aus diesem Salze durch Ammoniak abgeschiedene Base ist ein voluminöser, bei gelinder Wärme zusammenbackender Niederschlag. Das in derselben enthaltene Chlor ist nicht durch Silbernitrat abscheidbar.

Durch trocknes Chlorgas wird das Chinin carminroth gefärbt und allmälig in eine in Wasser lösliche Verbindung übergeführt. Wird Chlorgas zu Chinin geleitet, welches in Wasser suspendirt ist, so löst sich dasselbe zunächst mit hellrother, dann violetter und endlich dunkelrother Farbe auf, bei weiterer Chloreinwirkung scheidet sich alsdann eine röthliche, klebrige Masse ab. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Chinins oder eines seiner Salze etwa $1/5$ Volum starken Chlorwassers und tropft alsdann sofort überschüssiges Ammoniak zu, so nimmt die Mischung eine intensiv smaragdgrüne Färbung an (noch in einer Verdünnung von 1:2500) — Thalleiochinreaction —. Neutralisirt man die grüne Lösung genau mit einer Säure, so nimmt sie eine blaue, bei Uebersättigung damit eine violette bis feuerrothe Färbung an. Das Thalleiochin bildet eine grüne, harzartige, in Alkohol und Chloroform lösliche, in Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse. Dasselbe wird erhalten, wenn man die Lösung von 10 g Chininsulfat in 1 Liter Wasser mit $1/8$ Liter gesättigter Chlorkalklösung, $1/30$ Liter Salzsäure und hierauf sofort mit $1/5$ Liter Ammoniak versetzt. Fügt man der mit Chlorwasser gemischten Chininlösung vor dem Zusatz von Ammoniak etwas Ferrocyankaliumlösung zu, so ruft Ammoniak eine dunkelrothe Färbung hervor. Lässt man zu verdünnter Chinin- oder Chininsalzlösung ein wenig Bromdampf treten, schüttelt dann rasch um und fügt sofort Ammoniak zu, so färbt sich die Flüssigkeit noch bis zu einer Verdünnung von 1:20 000 schön blaugrün. Durch allzuviel oder zu wenig

Bromdampf wird die Reaction verhindert. Aus nicht zu verdünnten Chinin- oder Chininsalzlösungen scheidet Bromwasser weisse Flocken von Bromchinin ab. Beim Zusammenreiben von Chinin mit Jod wird eine braune, amorphe Masse gebildet, welche Jodadditionsproducte des Chinins, Jodchinine, von wechselnder Zusammensetzung enthält.

Jodmethyl und Jodäthyl verbinden sich in ätherischer Lösung direct mit dem den Charakter einer tertiären Aminbase tragenden Chinin zu Chininmethyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2.CH^3J$, bezüglich Chininäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2.C^2H^5J$, welche beide in farblosen Nadeln krystallisiren. Feuchtes Silberoxyd führt letztere Verbindungen in die entsprechenden Hydroxyde: $C^{20}H^{24}N^2O^2.CH^3.OH$ und $C^{20}H^{24}N^2O^2.C^2H^5.OH$, über. Letztere sind nicht krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Massen. Durch achtstündiges Erhitzen von Chinin mit Aetzkali und überschüssigem Aethyljodid wird es in Chinindiäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2(C^2H^5J)^2 + 3H^2O$, welches aus verdünntem Alkohol in gelblichen, bei 115° C. schmelzenden Tafeln krystallisirt, verwandelt.

Kalihydrat, ebenso Natronkalk zersetzen das Chinin unter Bildung von Chinolin (s. S. 914) schon gegen 200° C. Letztere Verbindung entsteht auch in geringer Menge beim Erhitzen des Chinins mit Wasser auf 250° C. Wird das Chinin mit Glycerin auf 180° C. erhitzt, so geht es im Wesentlichen in das isomere Chinicin über.

Das Chinicin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, bildet eine gelbliche, amorphe, gegen 60° C. schmelzende Masse, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Seine Lösung in Chloroform dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Das Chinicin ist eine starke Base, deren Salze zum Theil krystallisirbar sind. Seine Auflösung in verdünnter Schwefelsäure zeigt keine Fluorescenz. Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält es sich dem Chinin ähnlich.

Anwendung. Das reine Chinin dient zur Darstellung der zahlreichen, arzneilich angewendeten Salze dieser Base. Als solches findet es kaum eine arzneiliche Verwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Chinins ergiebt sich zunächst durch seine rein weisse Farbe, durch seine vollständige Löslichkeit in Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren, sowie durch die vollständige Verbrennlichkeit beim Erhitzen auf dem Platinbleche. Die Lösungen des Chinins seien ungefärbt. Beim Uebergiessen mit reiner concentrirter Schwefelsäure färbe es sich gar nicht oder doch nur blass gelblich: fremde Basen, Zucker etc. Mit Kalkmilch erhitzt, entwickele es keinen Geruch nach Ammoniak: Ammoniaksalze. Um die Abwesenheit anderer Chinabasen, wie Cinchonin, Chinidin etc., zu constatiren, neutralisire man die alkoholische Lösung des zu prüfenden Chinins genau mit verdünnter Schwefelsäure und untersuche das gebildete Chininsulfat wie unter *Chinium sulfuricum* angegeben ist. Der Wassergehalt übersteige 14,3 Proc. nicht.

Bestimmung des Chinins in den Chinarinden. Um sich zu überzeugen, ob eine Rinde überhaupt Chinaalkaloide enthält, erhitze man einige Splitter derselben vorsichtig in einem horizontal gehaltenen engen Reagensglase;

bei Gegenwart von Chinabasen entwickeln sich carminrothe Dämpfe, die sich zu schön carminroth gefärbtem Theer verdichten (Grahe'sche Probe).

Um die Menge der in den Chinarinden enthaltenen Alkaloide, bezüglich den Chiningehalt derselben zu ermitteln, übergiesse man in einem Kolben 20 g fein gepulverter Rinde (einer Durchschnittsprobe entsprechend) mit 10 g Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. NH^3-gehalt, 20 g Alkohol von 90 bis 91 Proc. und 170 g Aether, lasse das Gemisch unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden stehen und giesse alsdann von der Flüssigkeit 120 g, entsprechend 12 g der angewendeten Rinde, klar ab. Hierauf füge man diesem Auszuge Salzsäure bis zur sauren Reaction zu, entferne den Aether-Alkohol durch Abdestilliren oder Verdunsten, filtrire alsdann den erkalteten wässerigen Rückstand durch ein kleines Filter, wasche letzteres mit Wasser nach und versetze schliesslich die Flüssigkeit tropfenweise mit so viel verdünnter Kalilauge, als durch weiteren Zusatz noch eine Abscheidung von Alkaloiden bewirkt wird. Nach dem vollständigen Absetzen der ausgeschiedenen Chinabasen sammle man dieselben auf einem Filter und wasche sie mit wenig kaltem Wasser nach und nach soweit aus, bis die abfliessenden Tropfen, wenn sie auf die Oberfläche einer kalt gesättigten neutralen Lösung von Chininsulfat gleiten, in letzterer keine Trübung mehr hervorrufen. Nach dem Abtropfen presse man alsdann die Alkaloide gelinde zwischen Fliesspapier und lasse sie soweit lufttrocken werden, dass sie ohne Verlust vollständig vom Filter abgelöst und auf ein genau gewogenes Uhrglas gebracht werden können, auf welchem man sie zunächst über Schwefelsäure, dann allmälig bei 100° C. bis zum constanten Gewichte trocknet. Gute Chinarinden liefern unter obigen Bedingungen mindestens 0,42 g, oder 3,5 Proc. Alkaloide:

$$12 : 0{,}42 = 100 : x; \quad x = 3{,}5.$$

Die auf die angegebene Weise zur Wägung gebrachten Chinaalkaloide bestehen im Wesentlichen aus einem Gemenge von Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin. Um in demselben die Menge des Chinins annähernd zu ermitteln, schüttle man das Gemenge mit dem 10 fachen Gewichte Aether, filtrire die Lösung des Chinins von dem ungelösten Cinchonin und Cinchonidin in ein leichtes, genau gewogenes, trocknes Kölbchen durch ein kleines, gut bedecktes Filter ab, wasche das Ungelöste und das Filter sorgfältig mit Aether nach, verdunste hierauf den Aether und wäge den aus Chinin und vielleicht geringen Mengen von Chinidin und von amorphen Basen bestehenden Rückstand, nachdem er bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet ist.

Sollte es darauf ankommen, das Chinin mit noch grösserer Genauigkeit zu bestimmen als es nach obiger, für die pharmaceutische Praxis vollständig ausreichenden Bestimmungsmethode der Fall ist, so ist es einestheils erforderlich, ein grösseres Quantum von Chinarinde (60 bis 80 g) zur Prüfung zu verwenden und anderentheils das nach obigen Angaben erhaltene Chinin noch von dem Chinidin etc. zu befreien. Zu diesem Zwecke werde 1 g des nach dem Verdunsten des Aethers verbleibenden Rückstandes in 40 g Alkohol von 90 bis 91 Proc. gelöst, die Lösung genau mit alkoholischer, 1 : 10 verdünnter Schwefelsäure gesättigt und alsdann derselben noch ebenso viel von letzterer zugefügt, als zur Neutralisation erforderlich war. Aus dieser Flüssigkeit wird das Chinin als Herapathit (s. S. 1027) gefällt, indem man ihr so viel von einer im Verhältnisse von 1 : 5 bereiteten alkoholischen Chinioidinherapathitlösung (siehe Chinioidin) zufügt, bis durch weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht und die über letzterem befindliche Flüssigkeit intensiv gelbe Farbe angenommen hat. Das dieses Gemisch enthaltende Becherglas wird hierauf mit einem Uhrglase bedeckt, der Inhalt im Wasserbade bis zum Sieden erhitzt und nach

24 stündigem Stehen, behufs einer später vorzunehmenden Correctur, gewogen. Der ausgeschiedene Herapathit ist sodann auf einem kleinen Filter zu sammeln, mit einer gesättigten Lösung von Herapathit in Alkohol zu waschen und bei mässiger Wärme zu trocknen. Nach dem Trocknen sind die Krystalle möglichst vollständig vom Filter abzulösen, in einem gewogenen Tiegel bei 100° C. bis zum constanten Gewichte zu trocknen und als [4 $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 3 H^2SO^4, 2 HJ, J^4] in Rechnung zu bringen. Hierzu ist für je 10 g der alkoholischen Flüssigkeit, aus welcher der Herapathit zur Abscheidung gelangte, noch 0,0125 g als Correctur — 10 Thle. Alkohol von 90 bis 91 Proc. lösen bei 16° C. 0,0125 g Herapathit — hinzu zu zählen. 1 Thl. des bei 100° C. getrockneten, durch obige Correctur dem Gewichte nach berichtigten Herapathits entspricht 0,55055 Thln. wasserfreien Chinins.

Zur Bestimmung des Chiningehaltes in Chininpräparaten wechselnder Zusammensetzung mische man 1 bis 2 g davon innig mit der Hälfte frisch gelöschten Aetzkalks [$Ca(OH)^2$] und wenig Wasser, trockne alsdann die Masse aus und extrahire sie nach dem Zerreiben wiederholt mit Chloroform. Der nach dem Verdunsten oder Abdestilliren der filtrirten Chloroformauszüge verbleibende Rückstand (in einem dünnwandigen, genau gewogenen Glasschälchen oder Kölbchen) werde allmälig bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet und endlich gewogen. Durch nochmaliges Lösen in Chloroform und erneutes Verdunstenlassen der zuvor filtrirten Lösung kann erforderlichen Falls das als Rückstand verbleibende Chinin noch weiter gereinigt werden.

Um den Chiningehalt dispensirter Chininpulver zu ermitteln, löse man eins oder besser mehrere davon in wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf, mache alsdann die Lösung mit Natronlauge alkalisch, schüttle sie wiederholt mit Chloroform aus und verfahre mit dem Auszuge wie oben erörtert ist.

Das nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Chinin ist noch qualitativ auf seine Reinheit zu prüfen (vergl. S. 1022).

Soll im Chinawein die Menge der darin gelösten Chinabasen annähernd ermittelt werden, so verdampfe man 100 g des zucker- und glycerinfreien Präparats mit 3 g frisch gelöschten Aetzkalks [$Ca(OH)^2$] zur Trockne, extrahire den gepulverten Verdampfungsrückstand wiederholt mit Chloroform und verfahre mit diesen Auszügen wie oben erörtert ist. Ist der Chinawein dagegen glycerin- oder zuckerhaltig, so verjage man den Alkohol durch Eindampfen auf etwa 1/4 des ursprünglichen Volums, mache die Flüssigkeit alsdann mit Natronlauge alkalisch und schüttle hierauf wiederholt mit Chloroform aus.

Constitution des Chinins. Die zahlreichen Versuche, welche im Laufe der Zeit, besonders in den letzten Jahren angestellt worden sind, um die Constitution des Chinins zu erforschen, bezüglich eine Darstellung desselben auf künstlichem Wege ausfindig zu machen, haben bisher zu keinen befriedigenden Resultaten geführt*). Aus dem Verhalten bei der Oxydation und bei dem Erhitzen mit Aetzalkalien geht jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit hervor, dass in dem Chininmolecüle gleichzeitig ein Pyridin- und ein Chinolinkern enthalten ist.

---

*) In den letzten Tagen ist allerdings von Maumené behauptet worden, dass er künstliches Chinin dargestellt habe (?).

Salze des Chinins.

Das Chinin verbindet sich mit ein und auch zwei Molecülen einbasischer Säuren zu wohl charakterisirten, meist gut krystallisirenden Salzen, so dass es sowohl als eine **einsäurige**, als auch als eine **zweisäurige** Base angesehen werden kann. Gewöhnlich wird es jedoch als eine einsäurige Base aufgefasst, und werden in Folge dessen die Verbindungen aus 1 Mol. der Base mit 1 Mol. einer einbasischen Säure oder aus 2 Mol. der Base mit 1 Mol. einer zweibasischen Säure als **neutrale**, dagegen die Verbindungen aus 1 Mol. Base und 2 Mol. einer einbasischen oder 1 Mol. einer zweibasischen Säure als **saure** bezeichnet, z. B.:

$C^{20}H^{24}N^2O^2$, HCl neutrales salzsaures Chinin,
$C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 HCl saures salzsaures Chinin,
$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4$ neutrales schwefelsaures Chinin,
$C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4$ saures schwefelsaures Chinin.

Von den Sulfaten des Chinins ist ausser den beiden vorstehenden sogar noch ein drittes, ein übersaures: $C^{20}H^{22}N^2O^2, (H^2SO^4)^2$, bekannt. Die meisten der neutralen Chininsalze sind in Wasser schwer, die entsprechenden sauren Salze dagegen leicht löslich. Ein Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure erhöht, in Folge der Bildung saurer Salze, die Löslichkeit der neutralen Verbindungen. Die Chininsalzlösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, besitzen intensiv bitteren Geschmack und zeigen zum Theil (vergl. S. 1019) stark blaue Fluorescenz. Ammoniak, Kali- und Natronhydrat, ebenso die Alkalicarbonate und Bicarbonate scheiden aus den Lösungen der Chininsalze die freie Base in weissen, käsigen, allmälig krystallinisch werdenden Massen ab. Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Gerbsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium und Wismuthjodid-Jodkalium rufen noch in sehr stark verdünnten Chininsalzlösungen Fällungen hervor.

Je nach der Natur der betreffenden Säuren und der Löslichkeit der davon sich ableitenden Salze ist die Darstellungsweise letzterer Verbindungen eine verschiedene. Die Mehrzahl derselben lässt sich durch directe Neutralisation der kalten, bezüglich erwärmten wässerigen Lösung der Säure durch gepulvertes Chinin oder durch eine alkoholische Lösung letzterer Base bereiten. Einige der in Wasser schwer löslichen Salze werden durch Wechselzersetzung von Chininsulfat oder Chininhydrochlorat (in schwach angesäuerter Lösung) mit den Alkalisalzen, einige der in Wasser leicht löslichen auch durch Umsetzung von Chininsulfat mit den Baryumsalzen der betreffenden Säuren dargestellt.

Schwefelsaures Chinin: $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 8H^2O$.

($C^{20}H^{24}N^2O^2$: 72,81; H^2SO^4: 11,01; H^2O: 16,18.)

Syn.: *Chininum sulfuricum*, neutrales schwefelsaures Chinin, Chininsulfat, Dichininsulfat.

Darstellung. Das Chininsulfat wird ausschliesslich in besonderen Fabriken, und zwar direct aus der Chinarinde gewonnen. Zu seiner Darstellung dienen besonders Rinden, die möglichst reich an Chinin, arm dagegen an Cinchonin und anderen Chinabasen sind. Da die Chinabasen in den Chinarinden in Gestalt von Salzen der Chinasäure und Chinagerbsäure, welche vermöge ihrer Schwerlöslichkeit durch Wasser nur unvollkommen ausgezogen werden, enthalten sind, so erschöpft man das Rindenpulver durch wiederholte Extraction mit kaltem, durch verdünnte Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Die auf diese Weise erhaltenen Auszüge werden mit einander gemischt, mit Kalkmilch übersättigt und der aus den Chinabasen, den Calciumsalzen der Schwefelsäure, Chinagerbsäure, Chinasäure, Chinovasäure und aus anderen Stoffen bestehende Niederschlag nach dem Abwaschen und Auspressen langsam, aber vollständig getrocknet. Der vollkommen trockne Niederschlag wird hierauf wiederholt mit starkem Alkohol ausgekocht und die geklärten Auszüge zur Abscheidung eines Theiles des in Alkohol schwer löslichen Cinchonins an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Die von den ausgeschiedenen Krystallen getrennte Flüssigkeit wird sodann mit Schwefelsäure genau neutralisirt und durch Destillation von Alkohol befreit. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des in Wasser und in verdünntem Alkohol schwer löslichen Chininsulfats aus, während die leichter löslichen Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins, Chinidins, Chinamins etc. mit wenig Chininsulfat in den Mutterlaugen verbleiben. Zur weiteren Reinigung wird das ausgeschiedene Chininsulfat nach dem Abpressen in kochendem Wasser gelöst, diese Lösung mit etwas Thierkohle entfärbt und alsdann von Neuem der Krystallisation überlassen. Die gleiche Operation wird mit den von Neuem sich ausscheidenden Krystallen noch ein- oder zweimal wiederholt. Aus den von den Krystallen des Chininsulfats getrennten Flüssigkeiten kann durch Eindampfen der Rest desselben gewonnen und durch nochmaliges Zersetzen durch Natriumcarbonat, Auswaschen der abgeschiedenen freien Base, Wiederauflösen derselben in einer zur genauen Neutralisation ausreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure und erneutes Krystallisirenlassen gereinigt werden.

Eigenschaften. Das Chininsulfat bildet gewöhnlich weisse, lockere, etwas biegsame, seidenglänzende Nadeln, seltener gut ausgebildete Prismen des monoklinen Systems. Das Salz zeigt grosse Neigung zur Verwitterung, so dass es nur bei besonderer Sorgfalt gelingt, ein der Formel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 8H^2O$ entsprechendes, 16,18 Proc. Wasser enthaltendes Sulfat zu erhalten. Der Wassergehalt des in den Handel gelangenden Chininsulfats beträgt gewöhnlich nur 15,3 Proc., entsprechend einem Salze der Formel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 7\frac{1}{2}H^2O$, da ein geringer Theil desselben, wie durch das Mikroskop erkannt werden kann, bereits verwittert ist. In trockner Luft, sowie beim Aufbewahren

über Schwefelsäure verliert es 6 Mol. Krystallwasser, so dass ein Sulfat der Formel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 2H^2O$ zurückbleibt. Die gleiche Verbindung resultirt in weissen, nadelförmigen Krystallen, wenn das lufttrockne Chininsulfat aus siedendem starkem Alkohol umkrystallisirt wird. Bei 100° C. verliert das Chininsulfat sein Krystallwasser vollständig, beim Liegen an der Luft nimmt jedoch das entwässerte Salz rasch wieder 4,6 Proc. Wasser auf und geht in die beständige Verbindung $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 2H^2O$ über. Das wasserfreie Sulfat kann aus siedendem Chloroform umkrystallisirt werden. Bei 150° C. erleidet dasselbe noch keine Zersetzung; bei höherer Temperatur schmilzt es, färbt sich bei stärkerem Erhitzen roth und entwickelt endlich einen schön rothen Dampf. Im Sonnenlichte nimmt das Chininsulfat allmälig eine gelbe bis braune Farbe an.

1 Thl. des mit 8 Mol. Krystallwasser krystallisirten Salzes erfordert bei 15° C. gegen 800 Thle., bei 100° etwa 25 Thle., Wasser zur Lösung. In Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa im Verhältnisse von 1 : 100, bei Siedehitze von 1 : 6. In alkoholfreiem Chloroform und Aether ist es bei 15° C. fast unlöslich; Glycerin löst etwa $^1/_{40}$ seines Gewichtes an Chininsulfat. Die wässerige und die alkoholische Lösung des Salzes besitzen einen intensiv bitteren Geschmack; dieselben reagiren neutral, lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, zeigen jedoch keine Fluorescenz. Letztere wird indessen sofort hervorgerufen, wenn man der Lösung einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zufügt.

Fügt man allmälig unter Umrühren zu einer zum Kochen erhitzten Lösung von 8,1 Thln. Chininsulfat in 192 Thln. Essigsäure von 1,042 specif. Gewicht, 48 Thln. Alkohol von 0,837 specif. Gew. und 0,9 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure, 6 Thle. gesättigter alkoholischer Jodlösung (1 : 10), so scheidet die Mischung beim langsamen Erkalten Krystalle von schwefelsaurem Jodchinin: $4C^{20}H^{24}N^2O^2, 3H^2SO^4, 2HJ, 4J + 3H^2O$ (Herapathit), ab. Die gleiche Verbindung resultirt in fast theoretischer Menge beim Auflösen des neutralen Chininsulfats in der zur Bildung des sauren Sulfats erforderlichen Menge Schwefelsäure, Erwärmen mit einer reichlichen Menge Alkohol bis zum Sieden, Versetzen der Lösung mit den berechneten Mengen wässeriger Jodwasserstoffsäure und alkoholischer Jodlösung und langsamen Erkaltenlassen des Ganzen. Der Herapathit bildet längliche, tafelförmige, rhombische Krystalle, welche im durchfallenden Lichte blass olivengrün, im reflectirten dagegen schön cantharidengrün, metallglänzend erscheinen. Der Herapathit polarisirt das Licht fünfmal stärker als der Turmalin. In kaltem Wasser sind diese Krystalle unlöslich; an kochendem Wasser erfordern sie 1000 Thle., an kaltem Alkohol von 90 bis 91 Proc. 800 Thle., an siedendem Alkohol 50 Thle., an kalter Essigsäure von 1,042 specif. Gew. 750 Thle., an kochender Essigsäure derselben Stärke 60 Thle. zur Lösung. Bei 100° C. nehmen sie in Folge der Abgabe des Krystallwassers eine braunrothe

Farbe an, welche jedoch an feuchter Luft wieder in Grün übergeht. Ammoniak, Aetzalkalien, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff wirken zersetzend auf diese Verbindung ein. Wegen seiner constanten Zusammensetzung, seiner Krystallisationsfähigkeit und seiner geringen Löslichkeit dient der Herapathit bisweilen zur quantitativen Bestimmung des Chinins (s. S. 1023).

Anwendung. Das Chininsulfat ist in Folge seiner stark fiebertreibenden Wirkung eines der wichtigsten Arzneimittel.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chininsulfats ergiebt sich zunächst durch die weisse Farbe, die lockere, eigenartige Beschaffenheit und die vollständige Verbrennbarkeit bei anhaltendem Erhitzen auf dem Platinbleche. In 30 Thln. kochenden Wassers löse es sich vollständig auf zu einer klaren, farblosen, neutral oder doch nur sehr schwach alkalisch reagirenden, nicht fluorescirenden Flüssigkeit. Lässt man diese Lösung erkalten und unter zeitweiligem Schütteln einige Stunden in der Kälte stehen, so scheidet sich nahezu die Gesammtmenge des gelösten Sulfats wieder aus. Verdunstet man daher das Filtrat der ausgeschiedenen Krystalle, so verbleibt nur ein sehr geringer Rückstand; Beimengungen von Mannit, Zucker etc. würden letzteren wesentlich vermehren. In 10 g eines Gemisches aus 2 Volumen Chloroform und 1 Volum absoluten Alkohols löse sich 1 g Chininsulfat nach kurzem Erwärmen auf 40 bis 50° C. vollständig auf, und bleibe die erzielte Lösung auch nach dem Erkalten vollkommen klar: anorganische und organische Beimengungen, wie z. B. Bittersalz, Glaubersalz, Calciumphosphat, Salicin, Zucker etc. —. Beim Durchfeuchten mit starker Salpetersäure oder mit concentrirter Schwefelsäure färbe es sich nicht: fremde Alkaloide, Salicin, Zucker etc. —. Bei 100° C. verliere das Chininsulfat im Maximum 16,2 Proc. an Gewicht; bei gewöhnlichen guten Handelssorten wird der Wassergehalt 15 Proc. nicht wesentlich übersteigen. Die alkoholische oder wässerige Lösung des Chininsulfats erleide auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung keine Violettfärbung: Salicylsäure —.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Prüfung des Chininsulfats auf die Sulfate anderer Chinabasen, namentlich des Cinchonins, Cinchonidins und Chinidins, welche nicht selten in kleinerer oder grösserer Menge darin enthalten sind. Zur Erkennung derartiger Verunreinigungen sind verschiedene Prüfungsmethoden angegeben, von denen die Kerner'sche vielleicht als die zweckentsprechendste zu bezeichnen ist. Letztere Prüfungsmethode gründet sich auf die geringe Löslichkeit des Chininsulfats in Wasser und die relativ leichte Löslichkeit desselben in Ammoniakflüssigkeit; die Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins und Chinidins sind leichter in Wasser, schwerer dagegen in Ammoniakflüssigkeit löslich: Wasser von 15° C. löst Chininsulfat im Verhältniss von 1 : 800, Chinidinsulfat von 1 : 110, Cinchonidinsulfat von 1 : 98, Cinchoninsulfat von 1 : 54; 5 ccm der bei 15° C. gesättigten Lösung des Chininsulfats mischen sich klar mit 7 ccm 10 procentigen Salmiakgeistes; Chinidinsulfat erfordert dagegen unter den gleichen Bedingungen 77 ccm, Cinchonidinsulfat 62,5 ccm, Cinchoninsulfat mehr als 1500 ccm 10 procentigen Salmiakgeistes zur Erzielung einer klaren Mischung.

Zieht man daher das Handelschinin mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser aus, so wird eine Flüssigkeit resultiren, die neben einer constanten Menge Chininsulfat besonders die leichter löslichen Sulfate der verunreinigenden Alkaloide enthält. Fügt man zu letzterer alsdann Salmiakgeist, so werden hierdurch die Basen gefällt, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels

jedoch wieder gelöst, und zwar wird um so mehr davon erforderlich sein, je grösser die Menge der Verunreinigungen ist.

Nach Kerner schüttle man 2 g Chininsulfat mit 20 ccm Wasser von 15° C., filtrire nach 1/2 stündigem Stehen genau 5 ccm davon in ein graduirtes (am besten in 1/10 ccm getheiltes) Probirröhrchen ab und mische allmälig soviel Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3 zu, bis das sich ausscheidende Chinin sich wieder vollständig aufgelöst hat. Die hierzu erforderliche Ammoniakmenge übersteige 7 ccm nicht; jeder Mehrverbrauch würde auf das Vorhandensein von mehr als 1 Proc. der Sulfate des Chinidins, Cinchonidins und Cinchonins hinweisen.

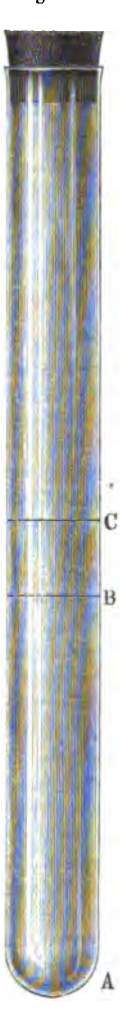
Die Kerner'sche Prüfungsmethode des Chininsulfats wird noch wesentlich verschärft, wenn man 2 g des zu prüfenden Sulfats mit 20 g lauwarmen Wassers anschüttelt, nach 1 1/2 stündigem Stehen die Mischung auf genau 15° C. abkühlt, alsdann wiederholt bei letzterer Temperatur umschüttelt, endlich 5 ccm abfiltrirt und diese, wie oben erörtert, mit Salmiakgeist mischt. Diese Art der Ausführung der Kerner'schen Chininprobe ist besonders dann zu empfehlen, wenn das Cinchonidinsulfat dem Chininsulfat nicht mechanisch beigemengt, sondern, wie es gewöhnlich bei der Handelswaare der Fall zu sein pflegt, mit Chininsulfat zusammenkrystallisirt ist.

Um Cinchonidinsulfat, die Hauptverunreinigung des käuflichen Chininsulfats, in einer Menge von 0 bis 1,5 Proc. in der Handelswaare quantitativ zu bestimmen, füge man zu 5 ccm der nach obigen Angaben bereiteten Chininauszüge, welche sich in einem in 1/10 ccm getheilten, wenigstens 10 ccm fassenden Probirgläschen befinden, zunächst 3 ccm starken Salmiakgeistes (von 0,920 specif. Gewicht), verschliesse das Probirglas mit dem Finger und schwenke die Mischung 2 bis 3 mal um, ohne sie dabei zu schütteln. Klärt sich hierdurch die Mischung nach etwa 10 Sekunden, so ist das geprüfte Sulfat frei von Cinchonidinsulfat. In den meisten Fällen wird jedoch die Mischung noch stark getrübt sein, da cinchonidinfreie Chininsulfate im Handel kaum vorkommen. Man fügt daher tropfenweise noch so viel Ammoniak zu, bis schliesslich eine vollständige Klärung erfolgt und liest die verbrauchte Ammoniakmenge direct an dem Probirröhrchen ab. Jeder 1/10 ccm, der zwischen 3 und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,920 specif. Gew. verbraucht wurde, entspricht nach Kerner 0,05 Proc. krystallisirten Cinchonidinsulfats. Bei wesentlich mehr als 1 Proc. Cinchonidinsulfat (über 2 Proc.) fallen die Bestimmungen ungenau aus. In diesem Falle ist das zu prüfende Chininsulfat mit entsprechend grösseren Mengen Wasser (1 : 50, 100, 200 etc.) zu extrahiren und sind diese Lösungen dann in der erörterten Weise zu prüfen. Bei der Berechnung des Procentgehaltes an Cinchonidinsulfat ist alsdann natürlich die stärkere Verdünnung mit zu berücksichtigen.

Die von Hesse empfohlene Prüfungsmethode des Chininsulfats auf Sulfate anderer Chinabasen gründet sich darauf, dass 1) Chininsulfat von Wasser bei 50 bis 60° C. nur spärlich aufgenommen wird, die anderen Sulfate dagegen reichlich gelöst werden und 2) dass, wenn die erkaltete Lösung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak mit einer gewissen Menge Aether ausgeschüttelt wird, welche hinreicht, um das vorhandene Chinin zu lösen, diese Menge nicht ausreicht um die übrigen, etwa beigemengten Chinabasen in Lösung überzuführen, sobald deren Quantität gewisse Grenzwerthe überschreitet. Zur Ausführung dieser Probe werden 0,5 g Chininsulfat in 10 ccm heissen Wassers von 50 bis 60° C., welche sich in einem Reagensglase befinden, eingetragen, die Masse einige Male tüchtig umgeschüttelt und das Glas alsdann zum Erkalten auf etwa 10 Minuten bei Seite gestellt. Nach nochmaligem Umschütteln filtrirt man von der Mischung genau 5 ccm durch ein kleines trocknes Filter in ein trocknes, 10 bis 11 mm im Lichten weites Probirrohr und fügt dann genau 1 ccm Aether

von 0,7203 specif. Gew. und ausserdem noch 5 Tropfen Salmiakgeist von 0,960 specif. Gew. zu. Das derartig beschickte Probirrohr wird hierauf verkorkt, einige Male sanft geschüttelt und dann auf zwei Stunden der Ruhe überlassen. Nach dieser Zeit darf bei reinem Chininsulfat des Handels die auf der wässerigen Lösung schwimmende Aetherschicht mittelst der Loupe keine Krystalle erkennen lassen. Enthält das zu prüfende Chininsulfat mehr als 0,25 Proc. Cinchoninsulfat, 0,5 Proc. Chinidinsulfat und 1 Proc. Cinchonidinsulfat, so scheiden sich in der Aetherschicht Krystalle aus, und zwar sprechen körnige Krystalle für die Anwesenheit von Cinchonidin, concentrisch gruppirte Nadeln für Cinchonin und Chinidin. Haben sich in der Aetherschicht auch nach 12 Stunden keine Krystalle ausgeschieden, so enthält das geprüfte Chininsulfat weniger als 1 Proc. Cinchonidinsulfat. Zur Ausführung der Hesse'schen Probe bedient man sich vortheilhaft eines sogenannten Chininometers (Fig. 83), welches von *A* bis *B* genau 5 ccm, von *B* bis *C* 1 ccm fasst.

Fig. 83.



Die Liebig'sche Chininprobe gestattet nur einen scharfen Nachweis von Cinchonin, wogegen Cinchonidin erst in einer Menge von 10 Proc., Chinidin von 5 Proc. angezeigt werden. Zur Ausführung dieser Probe übergiesst man in einem verschliessbaren Probirröhrchen 0,2 g des zu prüfenden Chininsulfats mit 5 g Aether von 0,725 bis 0,728 specif. Gewicht, 10 Tropfen Alkohol von 90 Proc. und 3 bis 4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), schüttelt die Mischung tüchtig durch und fügt alsdann 20 Tropfen Salmiakgeist von 0,960 specif. Gewicht zu. Nach abermaligem starkem Schütteln überlässt man den Inhalt des Röhrchens gut verstopft der Ruhe. Ist das geprüfte Chininsulfat frei von Cinchoninsulfat, so resultirt eine klare Lösung, anderenfalls scheidet sich das Cinchonin an der Berührungsfläche der wässerigen und ätherischen Schicht als eine weisse, pulverige Schicht aus.

Saures schwefelsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + 7H^2O$.

($C^{20}H^{24}N^2O^2$: 59,12; H^2SO^4: 17,89; H^2O: 22,99.)

Chininum bisulfuricum, Chiniumbisulfat, saures Chininsulfat, Monochininsulfat.

Darstellung. Zur Darstellung des sauren Chininsulfats löse man 10 Thle. neutralen Chininsulfats bei 50 bis 60° in 50 Thln. Wasser unter Zusatz von 7 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und überlasse die Lösung über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung. Die ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur, vor Licht geschützt, zu trocknen.

Eigenschaften. Das saure schwefelsaure Chinin bildet farblose, wohlausgebildete, glänzende, durchsichtige, rhombische Prismen von saurer

Reaction und von bitterem Geschmacke. Schon zwischen 20 und 30° C. verlieren die Krystalle in Folge oberflächlicher Verwitterung ihre Durchsichtigkeit. Bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure verliert das Salz nur 6 Mol. Krystallwasser; das 7. Mol. Wasser entweicht erst bei 100° C. Mit 11 Thln. Wasser und mit 32 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. liefert es eine stark blau fluorescirende Lösung. Wird die wässerige Lösung des Chininbisulfats längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so wird allmälig das gelöste Chininsalz unter Braunfärbung in Chinicinsalz (s. S. 1022) übergeführt. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt das Chininbisulfat bei 80° C., um nach Verdampfung des Wassers wieder fest zu werden und bei 135° C. dann von Neuem zu schmelzen. Bei letzterer Temperatur wird es in das isomere Chinicinbisulfat verwandelt. Löst man jene Schmelze in wenig Wasser und neutralisirt die Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich bei genügender Concentration neutrales Chinicinsulfat in Krystallen aus, welches durch Umkrystallisation aus siedendem Chloroform noch weiter gereinigt werden kann. Ueber 135° C. erhitzt, färbt sich das Chininbisulfat gelb, dann roth und stösst endlich unter Verkohlung schön rothe Dämpfe aus.

Versetzt man die heisse alkoholische Lösung des Chininbisulfats mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten eine Gallerte aus, die zwischen Fliesspapier sich allmälig in kleine Prismen der Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2, 2H^2SO^4 + 5H^2O$ verwandelt. Ueber die Ueberführung des Chininbisulfats in Herapathit s. S. 1027.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des sauren schwefelsauren Chinins, welches beschränkte arzneiliche Anwendung findet, ergiebt sich zunächst durch das Aeussere und durch die vollständige Löslichkeit in Wasser und in Alkohol (s. oben). Beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Salpetersäure erleide es keine Färbung: fremde Basen etc. —. Allmälig bei 100° C. getrocknet, verliere es nicht wesentlich mehr als 23 Proc. an Gewicht. Zur Prüfung auf andere Chinabasen neutralisire man die wässerige Lösung von 2 g des Präparats mit Ammoniak, verdunste zur Trockne und prüfe den Rückstand nach Kerner (s. S. 1028).

Salzsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, HCl + 2H^2O$.

($C^{20}H^{24}N^2O^2$: 81,72; HCl: 9,20; H^2O: 9,08.)

Chininum hydrochloricum, neutrales salzsaures Chinin, Chininhydrochlorat.

Darstellung. Das Chininhydrochlorat wird entweder durch Neutralisation von Chinin mit Salzsäure oder durch Wechselzersetzung von Chininsulfat mit Chlorbaryum erhalten. Zur Darstellung rührt man reines Chinin mit der 10 bis 12 fachen Menge heissen Wassers an, fügt verdünnte Salzsäure bis zur genauen Neutralisation zu und stellt die filtrirte Lösung zur Krystallisation bei Seite, oder man löst 100 Thle. neutralen Chininsulfats unter Zusatz von etwas Salzsäure in der 15 fachen Menge heissen Wassers, fügt eine heisse Lösung von 27,4 Thln. Chlorbaryum oder soviel von der Lösung letzteren Salzes zu, als hier-

durch noch eine Fällung von Baryumsulfat entsteht und überlässt die heiss filtrirte, baryumfreie Lösung der Krystallisation.

Eigenschaften. Das salzsaure Chinin bildet lange, weisse, häufig zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig sind, bei gelinder Wärme aber verwittern. Bei 100° C. verliert das Salz seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser. Es löst sich bei 15° C. in 34 Thln. Wasser und in 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. zu einer neutral reagirenden, intensiv bitter schmeckenden, nicht fluorescirenden Flüssigkeit. Bei sehr starker Verdünnung mit Wasser macht sich eine schwache Fluorescenz derselben bemerkbar, die jedoch auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Bei Siedehitze wird von Wasser das gleiche Gewicht Chininhydrochlorat gelöst; auch in Chloroform ist das Salz, besonders im entwässerten Zustande leicht löslich. Am Lichte erleidet es leicht eine Braunfärbung. Mit Platinchlorid verbindet sich das Chininhydrochlorat zu einer dunkelgelben, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Doppelverbindung: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2HCl + PtCl^4 + 2H^2O$. Quecksilberchlorid scheidet aus der salzsäurehaltigen alkoholischen Lösung des salzsauren Chinins die körnig-krystallinische Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2HCl + HgCl^2$, welche in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich ist, aus. Leitet man gasförmigen Chlorwasserstoff über Chinin, so resultirt ein unbeständiges saures Hydrochlorat.

Anwendung. Das salzsaure Chinin wird nach dem schwefelsauren Chinin arzneilich am meisten angewendet.

Prüfung. Die Reinheit des Chininhydrochlorats ergiebt sich zunächst durch die weisse Farbe, die vollständige Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, sowie die gänzliche Verbrennlichkeit beim Erhitzen auf dem Platinbleche. Bei 100° C. verliere es nicht mehr als 9 Proc. an Gewicht. Die wässerige Lösung (1 : 100) werde durch Chlorbaryum nur sehr wenig, durch verdünnte Schwefelsäure aber gar nicht getrübt: Baryumchlorid —. Zur Prüfung auf fremde Chinabasen dampfe man 2 g des Salzes mit 1 g Natriumsulfat und 20 g Wasser zur Trockne ein, koche den Rückstand mit Alkohol aus und verdampfe das Filtrat von Neuem. Das hierbei als Rückstand verbleibende Chininsulfat ist alsdann nach Kerner (s. S. 1028) zu prüfen. Beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Salpetersäure erleide das Salz keine Färbung.

Das salzsaure Chinin hat wiederholt Veranlassung zu Verwechslungen mit salzsaurem Morphin gegeben. Die Anwesenheit von Morphin würde sich durch die Rothfärbung ergeben, welche beim Durchfeuchten des Salzes mit Salpetersäure eintreten würde. Schüttelt man ferner das zu prüfende Hydrochlorat fünf Minuten lang mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Chlorwasser, so trete keine Gelbfärbung ein; reines Chininsalz wird hierbei nicht verändert, morphinhaltiges dagegen gelb gefärbt. Auch das Verhalten gegen Froehde'sches Reagens, gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure etc. (vergl. S. 995) kann zum Nachweise des Morphins dienen.

Bromwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, HBr + H^2O$, wird bereitet, entweder durch Neutralisation von Chinin mit Bromwasserstoffsäure, entsprechend der Darstellung des Chininhydrochlorats, s. S. 1031, oder durch Eindampfen eines Gemisches von 100 Thln. Chininsulfat, 27 Thln. Bromkalium

und 100 Thln. Wasser, Digeriren des Rückstandes mit der 3- bis 4 fachen Menge starken Alkohols und freiwilliges Verdunstenlassen der heiss filtrirten Lösung. Das bromwasserstoffsaure Chinin bildet farblose, glänzende, strahlig gruppirte Nadeln, die leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser (1 : 40) löslich sind. Durch Lösen dieses neutralen Hydrobromats oder von Chinin in überschüssiger Bromwasserstoffsäure wird ein saures bromwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, 2HBr + 3H^{2}O$, gebildet, welches sich in weissen, glänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen abscheidet.

Jodwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, HJ$, durch genaue Neutralisation von Chinin mit Jodwasserstoffsäure, oder durch Versetzen einer heissen Lösung von Chininhydrochlorat mit Jodkalium darstellbar, bildet gewöhnlich eine harzartige, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Masse. Zuweilen krystallisirt es auch in hellgelben Nadeln. Durch Auflösen von Chinin in überschüssiger Jodwasserstoffsäure resultirt saures jodwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, 2HJ + 5H^{2}O$, welches in goldgelben Blättchen krystallisirt. Der durch Jod-Jodkalium in Chininsalzlösungen hervorgerufene kermesbraune Niederschlag entspricht nach der Umkrystallisation aus Alkohol der Formel $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}J, HJ$. Durch überschüssige Jodtinctur wird letztere Verbindung in alkoholischer Lösung in das in rothbraunen Säulen krystallisirende Jodid: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}J^{4}, HJ$, verwandelt.

Fluorwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, HF$, bildet zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Chlorsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, HClO^{3} + 2H^{2}O$, durch Wechselwirkung von Baryumchlorat und Chininsulfat erhalten, bildet fadenförmige, aus Alkohol leicht krystallisirende Krystalle.

Salpetersaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, HNO^{3} + H^{2}O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in grossen, durchsichtigen Prismen ab, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Unterphosphorigsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, H^{3}PO^{2}$, wird bereitet durch Vermischen einer Lösung von 10 Thln. Chininsulfat in 100 Thln. heissen Alkohols mit einer Lösung von 2 Thln. unterphosphorigsauren Calciums in 20 Thln. Wasser, Filtriren der geklärten heissen Flüssigkeit und Eindampfen des Filtrats bei mässiger Wärme zur Krystallisation. Das Salz bildet eine lockere, weisse, aus feinen Nadeln bestehende Masse, die leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser (1 : 60) löslich ist.

Phosphorsaures Chinin: $2C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, H^{3}PO^{4} + 8H^{2}O$, durch Wechselwirkung von Chininhydrochlorat (10 Thln.) mit Natriumphosphat (4,6 Thln.) und Umkrystallisiren des entstehenden Niederschlags aus kochendem Wasser darstellbar, krystallisirt in langen, weissen, bei 10° C. in 657 Thln. Wasser löslichen Nadeln. Durch Neutralisation von heisser verdünnter Phosphorsäure mit gepulvertem Chinin resultiren beim Erkalten der Lösung feine Nadeln eines Phosphats der Formel $3C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, 2H^{3}PO^{4}$, die bald mit $5H^{2}O$, bald mit $12H^{2}O$ krystallisiren.

Arsenigsaures Chinin: $3C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, H^{3}AsO^{3} + 4H^{2}O$, kann nicht durch Sättigung von arseniger Säure mit Chinin dargestellt werden. Dasselbe wird erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von arsenigsaurem Silber und salzsaurem Chinin bei Gegenwart von 70 procentigem Alkohol. Beim freiwilligen Verdunsten der hierbei erzielten Lösung scheidet sich das Salz in langen, seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln aus, welche schwer in kaltem und auch in heissem Wasser (1 : 150), leicht in Alkohol, Chloroform

und Aether löslich sind. Das *Chinium arsenicosum* des Handels ist häufig ein Gemenge von Arsenigsäureanhydrid und Chinin.

Arsensaures Chinin: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, H^3AsO^4 + 8H^2O$, entsprechend dem Phosphat dargestellt, krystallisirt in langen, weissen Prismen, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen.

Borsaures Chinin scheidet sich aus einer Lösung von Chinin in nicht überschüssiger wässeriger Borsäure in Krystallkörnern ab.

Kohlensaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2CO^3$, wird erhalten, wenn man frisch gefälltes Chinin in Wasser fein suspendirt und Kohlensäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung in die Mischung einleitet. Aus letzterer, alkalisch reagirenden Lösung scheidet sich allmälig das Chinincarbonat in nadelförmigen, alkalisch reagirenden, in Alkohol leicht löslichen, wenig beständigen Krystallen aus. Beim Fällen von Chininsalzlösungen mit Alkalicarbonat scheidet sich nur reines Chinin ab.

Ameisensaures Chinin: $C^{22}H^{24}N^2O^2, CH^2O^2$, krystallisirt in kleinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Essigsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^2H^4O^2$, durch Neutralisation von heisser verdünnter Essigsäure mit Chinin oder durch Fällung von Chininsulfatlösung mit Natriumacetat und Umkrystallisiren des entstandenen Niederschlags aus kochendem Wasser darstellbar, bildet lange, seidenglänzende, bei 100° C. Essigsäure verlierende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Saures essigsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, 2C^2H^4O^2 + 3H^2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Chinin in überschüssiger Essigsäure in langen, glänzenden Nadeln aus.

Valeriansaures Chinin: $C^{22}H^{24}N^2O^2, C^5H^{10}O^2$.

($C^{22}H^{24}N^2O^2$: 76,05; $C^5H^{10}O^2$: 23,95.)

Chininum valerianicum, Chininvalerianat.

Darstellung. Zur Gewinnung des Chininvalerianats neutralisirt man eine wässerige Lösung reiner, officineller Valeriansäure mit einer alkoholischen Lösung von Chinin (1:20), und überlässt die klare Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure. Die allmälig sich ausscheidenden Krystalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Eigenschaften. Das valeriansaure Chinin bildet farblose, durchsichtige, glänzende, schwach nach Baldriansäure riechende, tafelförmige Krystalle, welche bei 15° C. sich in 80 bis 90 Thln. Wasser und in 5 Thln. Alkohol lösen. Gegen 80° C. schmilzt es zu einer harzartigen Masse, die bei 100° C. bereits einen Theil ihres Valeriansäuregehaltes verliert. Beim raschen Verdunsten seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung scheidet sich das Salz meist in öligen Tropfen aus. Die Valeriansäuren (Isopropylessigsäuren) verschiedenen Ursprungs liefern identische Chininvalerianate.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit dieses in beschränktem Maasse arzneilich angewendeten Salzes ergiebt sich durch das Aeussere, die vollständige

Löslichkeit in Alkohol und die Abwesenheit von Sulfaten und Hydrochloraten. Zur Prüfung auf fremde Chinabasen trockne man 2 g des Salzes mit 1 g Natriumsulfat und 20 g verdünnten Alkohols ein, koche die Masse mit Alkohol aus, verdunste das Filtrat von Neuem und prüfe den Rückstand nach Kerner (s. S. 1028).

Bernsteinsaures Chinin: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, C^4H^6O^4 + 8H^2O$, durch directe Neutralisation darstellbar, krystallisirt in langen, weissen, in kaltem Wasser schwer (bei 10° C. 1 : 910), in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslichen Prismen.

Milchsaures Chinin bildet farblose, seidenglänzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das *Chininum ferro-lacticum* ist in einer ähnlichen Weise zu bereiten wie das *Chininum ferro-citricum.*

Weinsaures Chinin: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, C^4H^6O^6 + H^2O$, scheidet sich als ein weisser, krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag ab, wenn man Chininsulfatlösung mit neutralem Kaliumtartrat zusammenbringt. Beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung gleicher Molecüle Chinin und Weinsäure scheidet sich saures weinsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^4H^6O^6 + H^2O$, in leicht löslichen Krystallen aus.

Citronensaures Chinin: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, C^6H^8O^7 + 7H^2O$, wird entweder durch Sättigung von Chininhydrat (75 Thln.) mit Citronensäure (21 Thln.) in kochender Lösung (1 : 60), oder durch Wechselzersetzung von salzsaurem Chinin mit citronensaurem Natrium, dessen Lösung mit Citronensäure angesäuert ist, erhalten. Das aus kochendem Wasser umkrystallisirte Salz bildet kleine, weisse, in Wasser schwer lösliche (bei 12° C. 1 : 930, bei 100° C. 1 : 45) Prismen. Löst man dasselbe in kochendem Wasser, dem etwas mehr als ein Aequivalent freier Citronsäure zugesetzt ist, so scheiden sich beim Abkühlen schwer lösliche (bei 17° C. 1 : 638, bei 100° C. 1 : 40) Prismen des Salzes $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^6H^8O^7$ aus. Durch Kochen genau berechneter Mengen von Chinin und Citronensäure mit der 60 fachen Menge Wasser lässt sich auch die Verbindung $3C^{20}H^{24}N^2O^2, 2C^6H^8O^7$ darstellen, welche ebenfalls in Wasser schwer löslich (bei 17° C. 1 : 882, bei 100° C. 1 : 42) ist.

Eisenchinincitrat.

Chininum ferro-citricum.

Darstellung. 3 Thle. Eisenpulver werden mit einer Lösung von 6 Thln. Citronensäure in 500 Thln. Wasser 48 Stunden lang unter öfterem Umschwenken im Wasserbade digerirt (vergl. unten) und wird alsdann das gebildete Eisencitrat nach dem Filtriren bei mässiger Wärme zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft. Nach dem Erkalten füge man letzterem 1 Thl. frisch gefällten Chinins (aus 1,3 g Sulfat darzustellen, s. S. 1018) zu, streiche, nachdem sich dasselbe vollständig gelöst hat, die Flüssigkeit auf Glas- oder Porcellanplatten und trockne das Präparat bei mässiger Wärme vollständig aus (Pharm. germ., Ed. II).

Eigenschaften. Das nach vorstehenden Angaben dargestellte Präparat bildet glänzende, durchscheinende, rothbraune Blättchen von eisenartigem und zugleich bitterem Geschmacke. In Wasser löst es sich in jedem Mengenverhältnisse allmälig auf; in Alkohol ist es wenig löslich. Seiner Zusammensetzung nach ist das Eisenchinincitrat als ein

basisches Citrat des Eisenoxyduloxyds und des Chinins mit einem Gehalte von etwa 10 Proc. Chinin zu betrachten. Durch Auflösen von Eisen in Citronensäurelösung wird zunächst schwer lösliches Eisenoxydulcitrat gebildet, welches erst, nachdem die Entwickelung von Wasserstoff beendet ist, durch Sauerstoffaufnahme in leicht lösliches Eisenoxyduloxydcitrat übergeht. Um die Bildung letzterer Verbindung zu beschleunigen, löse man das Eisen in der Citronensäure in einem offenen Gefässe (Porcellanschale) auf und digerire nach beendeter Wasserstoffentwickelung die Mischung unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange, bis die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe angenommen hat.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Eisenchinincitrats ergiebt sich zunächst durch die Farbe und die vollkommene Löslichkeit in jeder Menge Wasser. Zur Bestimmung des Chiningehaltes löse man 1 g in 3 bis 4 g Wasser, mache die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch und schüttle sie alsdann zweimal mit je 10 g Aether aus. Nach dem Verdunsten des von der wässerigen Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters abgehobenen Aethers in einem kleinen, leichten Becherglase oder Kölbchen und Trocknen des Verdunstungsrückstandes bei 100° C., liefere das Präparat 0,1 g Chinin.

Aethylschwefelsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^2H^5HSO^4$, bereitet durch Wechselwirkung von äthylschwefelsaurem Baryum (38,5 Thln.) und saurem schwefelsaurem Chinin (100 Thln.) in alkoholischer Lösung und Verdunsten des Filtrats bei mässiger Wärme, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser und in Alkohol leicht lösliches Pulver.

Ferrocyanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$, erhält man als einen orangegelben, in Alkohol schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag, wenn alkoholische Lösungen von Chinin und von Ferrocyanwasserstoffsäure mit einander gemischt werden.

Ferricyanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^3Fe(CN)^6 + 1\frac{1}{2}H^2O$, scheidet sich in goldgelben Blättchen ab beim Vermischen concentrirter Lösungen von Ferricyankalium und Chininhydrochlorat. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich; seine wässerige Lösung erleidet jedoch beim Eindampfen eine Zersetzung.

Harnsaures Chinin wird beim Kochen von 1 Thl. Chinin mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Harnsäure und 50 Thln. Wasser als ein weisses, krystallinisches Pulver erhalten, welches schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in kochendem löslich ist.

Salzsaures Harnstoff-Chinin (*Chininum hydrochloratum carbamidatum*) wird erhalten, wenn man in die mässig erwärmte Lösung von 396,5 g salzsauren Chinins in 250 Thln. Salzsäure von 1,07 specif. Gew. 60 Thle. Harnstoff einträgt und die klare Flüssigkeit 24 Stunden lang an einen kühlen Ort stellt. Die sich ausscheidenden Krystalle sind zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser zu waschen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Die Mutterlauge liefert nach vorsichtigem Eindampfen eine weitere Krystallisation. Dieses Doppelsalz von Chinin- und Harnstoffhydrochlorat bildet farblose, vierseitige Prismen, die sich in der gleichen Menge Wasser lösen. Auch in Alkohol ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 70 bis 75° C. Das Salz enthält 69 Proc. Chinin.

Benzoësaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^7H^6O^2$, durch Neutralisation von Benzoësäure mit Chinin dargestellt, krystallisirt in kleinen, weissen Prismen, die sich bei 10° C. in 273 Thln. Wasser lösen.

Salicylsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$, $C^{7}H^{6}O^{3}$, wird durch Wechselzersetzung von salzsaurem Chinin (10 Thln.) und salicylsaurem Natrium (4,4 Thln.) als ein käsiger Niederschlag erhalten, der nach dem Abfiltriren, Abpressen und Auswaschen mit wenig Wasser, durch Umkrystallisation aus Alkohol in concentrisch gruppirte Prismen verwandelt werden kann. Das Salz löst sich bei 16° C. in 225 Thln. Wasser, 20 Thln. Alkohol von 90 Proc. und 120 Thln. Aether. Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn eine alkoholische Chininlösung mit einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure gesättigt und der Alkohol langsam verdunstet wird.

Gerbsaures Chinin.

Chininum tannicum, Chinintannat.

Die Lösungen des Chinins und der Chininsalze werden durch wässerige Gerbsäurelösung noch in sehr starker Verdünnung gefällt. Je nach den Mengenverhältnissen, welche hierbei zur Anwendung gelangen, ist die Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge eine sehr wechselnde. Treten Chininsulfat und Gerbsäure in wässeriger Lösung zu gleichen Molecülen in Wechselwirkung, so verbleibt ein Theil des Chinins in Lösung; wird die Gerbsäuremenge vermehrt, so resultiren tanninreichere Niederschläge, jedoch nicht im Verhältnisse mit der mehr angewendeten Gerbsäure. Bei Anwendung von neutralem Chininsulfat ist die Fällung des Chinins eine vollständige, wenn auf 1 Mol. dieses Salzes etwas mehr als 3 Mol. Gerbsäure angewendet werden. Die Chinintannate haben um so weniger bitteren Geschmack, je reicher sie an Gerbsäure sind und umgekehrt. Zur Erzielung eines gleichmässigen Präparates ist es erforderlich, stets die gleichen Mengen von Gerbsäure und Chinin, und zwar immer unter denselben Bedingungen zur Anwendung zu bringen.

Darstellung. 3 Thle. Chininsulfat werden in 600 Thln. kalten Wassers unter Zusatz von 1 Thl. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und hierzu unter Umrühren eine Lösung von 9 Thln. Gerbsäure in 90 Thln. Wasser zugesetzt. Nach dem Absetzen werde der enstandene Niederschlag gesammelt, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, alsdann zwischen Fliesspapier gepresst und bei einer 30 bis 40° C. nicht übersteigenden Temperatur an einem dunklen Orte getrocknet.

Eigenschaften. Das nach obiger Vorschrift dargestellte Chinintannat ist ein gelblich weisses, amorphes Pulver von schwachem, eigenthümlichem Geruche und bitterem, adstringirendem Geschmacke. In Wasser und in verdünnten Säuren ist es namentlich im getrockneten Zustande nur wenig löslich, etwas reichlicher in Alkohol. Das Salz enthält 10 bis 12 Proc. Wasser und 20 bis 25 Proc. Chinin. Eine Verbindung der Formel $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, 3\,C^{14}H^{10}O^{9} + 8\,H^{2}O$ würde enthalten 10,04 Proc. Wasser und 22,59 Proc. Chinin.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergiebt sich zunächst durch das Aeussere (s. oben), die geringe Löslichkeit in Wasser und die mög-

lichst vollständige Abwesenheit von Chlor und Schwefelsäure. Der Wassergehalt (durch Trocknen bei 100° C. zu bestimmen) und der Chiningehalt schwanke innerhalb obiger Grenzen. Zur Bestimmung des Chiningehaltes trockne man 2 g Chinintannat mit 4 g Aetzkalk und 20 g Wasser im Wasserbade ein und extrahire den gepulverten Rückstand mehrmals mit heissem Chloroform. Das beim Verdunsten dieser Auszüge zurückbleibende Alkaloid ist nach dem Trocknen bei 100° C. zu wägen. Um den Rückstand auf fremde Chinabasen zu prüfen, neutralisire man dessen alkoholische Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure, verdunste zur Trockne und prüfe das restirende Sulfat nach dem Verfahren von Kerner (s. S. 1028).

Um ein geschmackloses Chinintannat darzustellen, fällt man die Lösung des neutralen Chininsulfats in kochendem, nicht angesäuertem Wasser mit Gerbsäurelösung, die zuvor mit verdünntem Ammoniak neutralisirt ist (Rosznyay). Nach Haaxmann resultirt auch ein geschmackloses Chinintannat, wenn man das aus 1 Thl. Chininsulfat abgeschiedene, gut ausgewaschene Chinin (s. S. 1018) in 10 Thln. Alkohol von 95 Proc. löst, die Lösung mit soviel heissen Wassers versetzt, dass sie auf dem Wasserbade klar bleibt und sie alsdann unter fortwährendem Umrühren in kleinen Portionen zu einer Lösung von 3 Thln. Gerbsäure in 60 Thln. destillirten Wassers setzt. Die Mischung wird hierauf filtrirt, der Niederschlag mit warmem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos und ohne adstringirenden Geschmack abtropft, und alsdann das Chinintannat wie oben erörtert getrocknet.

Chinasaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^{12}O^6 + 2H^2O$, durch Sättigung einer alkoholischen Chininlösung mit Chinasäure erhalten, krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die bei 11° C. sich in 3,5 Thln. Wasser und in 8,9 Thln. Alkohol lösen.

Phenol-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, C^6H^6O, durch Lösen einer äquivalenten Menge Phenol in einer heissen, alkoholischen Chininlösung darstellbar, scheidet sich sowohl aus Alkohol, als auch aus Wasser in zarten, nadelförmigen Krystallen aus, die bei 130° C. noch keine Zersetzung erleiden. Das Phenol-Chinin löst sich bei 16° C. in 400 Thln. Wasser und bei 13° C. in 80 Thln. Alkohol von 90 Proc. Bringt man in die heisse wässerige Lösung des neutralen Chininsulfats eine äquivalente Menge Phenol, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung weisse, glänzende, prismatische Krystalle von Phenol-Chininsulfat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^2SO^4, $C^6H^6O + H^2O$, aus. Die gleiche Verbindung wird beim Auflösen von Chininsulfat in alkoholischer Carbolsäurelösung erhalten. Bei 15° C. löst sich das Salz in 680 Thln. Wasser und in 74 Thln. Alkohol von 80 Proc. Bei 100° C. verliert es 2 Mol. Wasser, jedoch kein Phenol. Mischt man zur heissen wässerigen Lösung des neutralen salzsauren Chinins Phenollösung zu, so scheidet sich beim Erkalten Phenol-Chininhydrochlorat: $2(C^{20}H^{24}N^2O^2, HCl)C^6H^6O + 2H^2O$, in weissen Prismen ab.

Phenolsulfosaures Chinin, durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von phenolsulfosaurem Baryum (s. S. 704) und Chininsulfat darstellbar, ist eine gelblichweisse, harzartige, spröde, in der Wärme erweichende Masse, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist.

Pikrinsaures Chinin scheidet sich als ein gelber, krystallinischer, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag aus beim Vermischen von wässeriger Pikrinsäure- und Chininsalzlösung. In Alkohol ist es leicht löslich; beim freiwilligen Verdunsten scheidet es sich daraus in gelben Nadeln ab.

Anethol-Chinin: $2C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^{10}H^{12}O + 2H^2O$, *Chininum anisatum*, scheidet sich beim Erkalten einer heissen alkoholischen Lösung von 5 Thln.

Chinin und 1 Thl. Anisöl in glasglänzenden, vierseitigen, rhombischen Doppelpyramiden ab. Die Verbindung riecht kaum nach Anisöl. In Wasser ist sie nur sehr wenig löslich, auch kalter Alkohol löst nur geringe Mengen davon auf; in siedendem Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich. Salzsäure löst das Anethol-Chinin unter Abscheidung von Anethol.

Eugenol-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^{10}H^{12}O^2$, (nelkensaures Chinin) durch Lösen von Chinin und Nelkenöl in siedendem Alkohol darstellbar, bildet lange, seidenglänzende Nadeln, die wenig in Wasser und in kaltem Alkohol, aber leicht in Aether löslich sind. Von Ammoniak und Kalilauge wird es nicht zersetzt.

Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$.

Syn.: Conchinin, β-Chinin, β-Chinidin, krystallisirtes Chinioidin, Cinchotin, Chinotin, Pitayin. Diese mit dem Chinin isomere Base wurde im Jahre 1848 von van Heijningen aus dem Chinioidin abgeschieden, nachdem sie schon im Jahre 1833 von Henry und Delondre beobachtet, jedoch irrthümlicher Weise für Chininhydrat gehalten war. Mit ihrer näheren Untersuchung beschäftigten sich besonders Pasteur, Hlasiwetz, Kerner und Hesse.

Das Chinidin findet sich in der Mehrzahl der zur Chininfabrikation verwendeten echten Chinarinden, besonders in den Rinden von *Cinchona pitayensis*, *C. amygdalifolia* und einer auf Java unter dem Namen *C. Calisaya* cultivirten Cinchonaart.

Darstellung. Das Chinidin bleibt bei der Darstellung des Chininsulfats in den Mutterlaugen und geht, falls von seiner Gewinnung abgesehen wird, in das Chinioidin über. Das käufliche Chinioidin ist daher meist das geeignetste Material für die Darstellung dieses Alkaloids. Zu diesem Zwecke extrahirt man nach Hesse das gepulverte Chinioidin wiederholt mit Aether, löst die von demselben aufgenommenen Alkaloide nach dem Abdestilliren des Aethers in verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt die filtrirte Flüssigkeit genau mit Ammoniak und fügt zur Abscheidung von Chinin und Cinchonidin so lange eine gesättigte Lösung von Seignettesalz zu, als hierdurch noch eine Fällung bewirkt wird. Das Filtrat von diesem, aus Chinin- und Cinchonidintartrat bestehenden Niederschlage, wird hierauf mit etwas Thierkohle entfärbt und mit Jodkaliumlösung versetzt. Die Ausfällung mit Jodkalium darf nicht in concentrirter Lösung vorgenommen werden, da sich anderenfalls harzartige Massen mit ausscheiden. Das nach längerem Stehen abgeschiedene pulverige jodwasserstoffsaure Chinidin wird gesammelt, abgepresst, mit Ammoniak zersetzt und die abgeschiedene Base in essigsaurer Lösung mit Thierkohle von Neuem entfärbt. Aus der auf diese Weise erzielten farblosen Lösung scheidet man alsdann das Chinidin abermals durch Ammoniak ab und krystallisirt es schliesslich aus siedendem Alkohol um.

Eigenschaften. Das Chinidin krystallisirt aus Alkohol in glänzenden vierseitigen, monoklinen Prismen, welche $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. An der Luft werden diese Krystalle jedoch sehr bald undurchsichtig, indem sie $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser verlieren. Der Rest des Krystallwassers (2 Mol.) entweicht dann erst bei 120° C., ohne dass Schmelzung eintritt. Aus Aether scheidet es sich in Rhomboëdern aus, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, aus siedendem Wasser in zarten Blättchen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Die letzteren beiden Verbindungen verwittern nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Das entwässerte Chinidin schmilzt bei 168° C. Das Chinidin löst sich bei 15° C. in 2000 Thln., bei 100° C. in 750 Thln. Wasser, ferner bei 20° C. in 26 Thln. Alkohol von 80 Proc. und in 22 Thln. Aether von 0,729 specif. Gewicht. In

kochendem Alkohol (1 : 4) und in Chloroform ist es leicht löslich, dagegen wird es von Petroleumäther nur sehr wenig gelöst. Die Lösungen besitzen schwach alkalische Reaction, stark bitteren Geschmack und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Wird das Chinidin mit Schwefelsäure und anderen Oxysäuren im Ueberschusse versetzt, so zeigen die betreffenden Lösungen, besonders im verdünnten Zustande, stark blaue Fluorescenz. Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält sich das Chinidin und seine Salze ebenso wie das Chinin. Auch in seinem Verhalten gegen Agentien ist es dem Chinin sehr ähnlich. Beim Erhitzen mit Glycerin auf 180° C. geht es in Chinicin (s. S. 1022) über; dieselbe Base wird gebildet, wenn das Bisulfat zum Schmelzen oder das neutrale Sulfat mit etwas Wasser und Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf 120 bis 130° C. erhitzt wird. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und mit Chromsäure liefert das Chinidin dieselben Zersetzungsproducte wie das Chinin. Durch sein Verhalten gegen Jodmethyl und Jodäthyl charakterisirt es sich als eine tertiäre Aminbase.

Das Chinidin und noch mehr sein Sulfat finden wegen ihrer antifebrilen Wirkung beschränkte arzneiliche Anwendung.

Mit Säuren liefert das Chinidin zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, welche den entsprechenden Cinchoninsalzen in ihren Eigenschaften näher stehen, als den Chininsalzen. Die Darstellung der Chinidinsalze entspricht derjenigen der Chinin- und Cinchoninsalze.

Neutrales schwefelsaures Chinidin: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + 2\,H^2O$, bildet lange, weisse, nicht verwitternde Prismen, die sich leicht in kochendem, etwas schwerer in kaltem Wasser (bei 15° C. 1 : 100) lösen. Von siedendem Alkohol und von Chloroform (bei 61 bis 62° C. 1 : 9, bei 15° C. 1 : 19,5) wird es leicht gelöst.

Um das Chinidinsulfat auf seine Reinheit (Abwesenheit von Cinchonin-, Cinchonidinsulfat etc.) zu prüfen, erwärme man 0,5 g des zu prüfenden Sulfats mit 10 ccm Wasser auf etwa 60° C., füge dann 0,5 g reinen Jodkaliums zu, rühre die Mischung einige Male um, lasse erkalten und filtrire nach etwa einer Stunde. War das Präparat rein, so bleibt das Filtrat auf Zusatz eines Tropfens Ammoniakliquor vollkommen klar; eine eintretende Trübung weist auf die Gegenwart von Cinchonin- und Cinchonidinsulfat hin. In 10 Thln. siedendem und in 20 Thln. kalten Chloroforms löse sich das zu prüfende Chinidinsulfat allmälig vollkommen klar auf; Chinin- und Cinchonidinsulfat bleiben ungelöst. Versetzt man ferner die wässerige, mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Sulfats (1 : 20) mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und schüttelt hierauf das Gemisch mit einem gleichen Volum Aether, so resultire eine klare Lösung des ausgeschiedenen Alkaloids. Ein Gehalt an Cinchonin, sowie an grösseren Mengen von Cinchonidin würde sich durch eine weisse pulverige Abscheidung an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten zu erkennen geben.

Saures schwefelsaures Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + 4\,H^2O$, krystallisirt in langen, farblosen Prismen, die sich bei 10° C. in 8,7 Thln. Wasser lösen. Mit Jod geht es mehrere, dem Herapathit ähnliche Verbindungen ein.

Salzsaures Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, HCl + H^2O$, bildet glänzende Prismen, die sich leicht in Alkohol, Chloroform und kochendem Wasser, sowie in 62,5 Thln. Wasser von 10° C. lösen. Das saure salzsaure Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, 2\,HCl + H^2O$, krystallisirt in kleinen Prismen, die schwer in verdünnter Salzsäure, fast unlöslich in Chloroform sind. Das bromwasserstoffsaure Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HBr, bildet körnige, in 200 Thln. Wasser lösliche Krystalle. Das jodwasserstoffsaure Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HJ,

scheidet sich aus verdünnter Lösung in farblosen Prismen, aus concentrirterer als sandiges, krystallinisches Pulver ab, welches bei 15° C. in 1250 Thln. Wasser löslich ist. Salpetetersaures Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HNO^3, krystallisirt in dicken, in 85 Thln. Wasser von 15° C. löslichen Prismen. Phosphorsaures Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^3PO^4, scheidet sich aus genau neutralisirter Lösung in kleinen Prismen ab, die bei 10° C. in 131 Thln. Wasser löslich sind. Weinsaures Chinidin: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^6 + H^2O$, löst sich bei 15° C. in 38,8 Thln. Wasser; saures weinsaures Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^6 + 3\,H^2O$ bei 10° C. in 400 Thln. Wasser. Beide Tartrate bilden glänzende, weisse Prismen. Salicylsaures Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^6O^3$, krystallisirt aus kochendem Wasser in weissen Nadeln, die leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser löslich sind. Gerbsaures Chinidin ist ein amorphes, gelbliches, dem Chinintannat (s. S. 1037) ähnliches Pulver.

Diconchinin: $C^{40}H^{46}N^4O^3$, scheint das Chinin und Chinidin in allen Chinarinden zu begleiten. Es ist eine amorphe Base, die auch nur amorphe Salze bildet. In schwefelsaurer Lösung fluorescirt es wie das Chinin und das Chinidin, auch giebt es ebenso wie diese Alkaloide mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Seine Lösungen sind rechtsdrehend.

Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$ *).

(C: 77,55; H: 7,48; N: 9,53; O: 5,44).

Geschichtliches. Das Cinchonin wurde bereits im Jahre 1811 von Gomez im krystallisirten Zustande aus Chinarindenextract isolirt, jedoch erst von Pelletier und Caventou als eine organische Base erkannt.

Vorkommen. Das Cinchonin findet sich als ein steter Begleiter des Chinins in den ächten, besonders in den braunen Chinarinden vor.

Darstellung. Diese Base wird gewöhnlich bei der Chininfabrikation in beträchtlichen Mengen als Nebenproduct gewonnen, und zwar scheidet sie sich, wenn sie reichlich in den verarbeiteten Rinden vorhanden ist, zum Theil schon aus dem heissen alkoholischen Auszuge der Rohalkaloide in Krystallen aus. Die Hauptmenge derselben verbleibt jedoch stets als Sulfat in der Mutterlauge von der Darstellung des neutralen schwefelsauren Chinins (Chininsulfat löst sich bei 15° C. 1 : 800, Cinchoninsulfat 1 : 60 in Wasser auf). Um aus diesen Mutterlaugen reines Cinchonin zu gewinnen, scheidet man daraus zunächst das Cinchonidin durch Zusatz von concentrirter Seignettesalzlösung als Tartrat ab, fällt dann in dem Filtrate davon die Basen durch Natronlauge aus, sammelt den harzartigen Niederschlag, wäscht ihn mit Wasser aus und löst ihn in möglichst wenig kochendem Weingeist. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Cinchonin in Krystallen aus, wogegen das leichter lösliche Chinidin in den Mutterlaugen verbleibt. Ist die Menge letzterer Base eine beträchtliche, so lohnt es sich der Mühe, dieselbe durch Jodkalium aus dem Filtrate des Cinchonidintartrats als Hydrojodat auszufällen und erst dann das in der Lauge noch verbleibende Cinchonin durch Natronlauge abzuscheiden. Um das Cinchonin noch weiter zu reinigen, wäscht man die ausgeschiedenen Krystalle mit

*) Ob in den Chinarinden ein Cinchonin vorkommt, dessen Zusammensetzung der früher für dieses Alkaloid angenommenen Formel $C^{20}H^{24}N^2O$ entspricht, ist zweifelhaft.

wenig Alkohol, neutralisirt hierauf die Base mit Schwefelsäure und reinigt das gebildete Sulfat durch wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Wasser. Aus der Lösung dieses Salzes scheidet man dann das Cinchonin durch Ammoniak von Neuem ab und krystallisirt es schliesslich aus heissem Alkohol um.

Eigenschaften. Das Cinchonin bildet farblose, durchsichtige, luftbeständige Nadeln oder Prismen des monoklinen Systems, welche bei 220° C. anfangen sich zu verflüchtigen und gegen 250° C. unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Im Wasserstoff- oder Ammoniakgasstrome lässt es sich ohne Zersetzung zu langen Nadeln sublimiren. Es besitzt alkalische Reaction und stark bitteren Geschmack. 1 Thl. Cinchonin bedarf bei 20° C. zur Lösung 3670 Thle. Wasser, 125,7 Thle. Alkohol von 85 Proc., 100 Thle. Alkohol von 90 Proc., 371 Thle. Aether und 280 Thle. Chloroform. In Ammoniak und in Aetzlaugen, sowie in Petroleumäther ist es nahezu unlöslich. Siedendes Wasser löst nicht wesentlich mehr (1:2500) als kaltes. Die wässerige Lösung des Cinchonins zeigt keine Fluorescenz, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wird. Die Auflösungen des Cinchonins und seiner Salze lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, die Stärke der Ablenkung ist bei gleichen Mengen des Alkaloides je nach der Natur der Lösungsmittel eine verschiedene. Durch Chlorwasser und Ammoniak erleiden die Cinchoninlösungen keine Grünfärbung; überhaupt ist bisher keine charakteristische Reaction dieses Alkaloids bekannt. Im trocknen und im feuchten Zustande, sowie in wässeriger Lösung ist das Cinchonin weit lichtbeständiger als das Chinin; sogar im Sonnenlichte erleidet es nur sehr langsam eine Braunfärbung. Durch Wärme wird das Cinchonin, namentlich bei Gegenwart von Glycerin (bei 180° C.) in das isomere, amorphe Cinchonicin (s. Cinchoninsulfat) verwandelt.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Cinchonin ohne Färbung. Rauchende Schwefelsäure führt es in amorphe Cinchonin-Schwefelsäure: $C^{38}H^{44}N^4O^2.SO^3$, über. Beim Kochen mit starker Salpetersäure (1,4 specif. Gewicht) zerfällt es in Cinchoninsäure (s. S. 916), β-Pyridindi-, Pyridintricarbonsäure (s. S. 910 und 911), Chinolsäure: $C^9H^6N^2O^4$, und andere Producte.

Kocht man Cinchonin mit der acht- bis zehnfachen Menge Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht, so tritt nach einiger Zeit unter Entwickelung braunrother Dämpfe eine sehr stürmische Reaction ein, gleichzeitig nimmt die Flüssigkeit eine dunkel orangegelbe Farbe an. Eine vollständige Zersetzung des angewendeten Cinchonins findet (bei ½ kg) jedoch erst nach 70- bis 80stündigem Kochen statt, und zwar ist dieselbe daran zu erkennen, dass der in einer Probe des Reactionsproductes durch Ammoniak entstehende Niederschlag sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels vollständig wieder löst. Dampft man alsdann die saure Flüssigkeit zum Syrup ein und löst letzteren in soviel Wasser, dass das Gewicht der Lösung zehnmal mehr beträgt als das des angewendeten Cinchonins, so scheidet sich beim längeren Stehen die Chinolsäure aus, während die übrigen, gleichzeitig gebildeten Säuren in der Mutterlauge verbleiben.

Die Chinolsäure: $C^9H^6N^2O^4$, bildet leichte, wollige, gelblich-weisse, glanzlose Krystalle, welche fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether sind.

Aetzkali oder Ammoniak färben sie intensiv carminroth. Durch längeres Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure auf 170° C. geht sie zum Theil in β-Pyridindicarbonsäure (s. S. 910) über; die Hauptmenge erleidet hierbei eine tiefer greifende Zersetzung.

Wird Cinchonin vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt*) (auf 17 Thle. Cinchoninsulfat 19 Thle. Permanganat), so wird es im Wesentlichen in Ameisensäure und Cinchotenin: $C^{18}H^{20}N^2O^3$, zerlegt:

$$C^{19}H^{22}N^2O + 4O = CH^2O^2 + C^{18}H^{20}N^2O^3.$$

Bei Anwendung grösserer Mengen von Kaliumpermanganat (auf 1 Thl. Cinchoninsulfat 9 Thle. Permanganat) wird das Cinchonin zu Pyridintricarbonsäure (s. S. 911) oxydirt.

Das Cinchotenin: $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3H^2O$, bildet weisse, glänzende Krystalle, welche wenig in kaltem Wasser und in Alkohol, leicht in einem Gemische von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absolutem Alkohol löslich sind. Auch in Säuren, verdünnten Aetzalkalien und in Barytwasser ist es leicht löslich. Seine Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Mit Platinchlorid und Goldchlorid liefert das Cinchotenin gut krystallisirende Doppelsalze. Wird das Sulfat des Cinchotenins auf 140 bis 150° C. erhitzt, so geht es in die entsprechende Verbindung des damit isomeren, amorphen Cinchotenicins über.

Durch Chromsäurelösung wird das Cinchonin in Cinchoninsäure (s. S. 916), Kohlensäure, Ameisensäure und in eine syrupartige, nicht näher bekannte Säure übergeführt. Wird es in schwefelsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Kalium gekocht, so wird es in Oxycinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O^2$, verwandelt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140 bis 150° C. entsteht aus dem Cinchonin das salzsaure Salz des Chlorcinchonids: $C^{19}H^{21}ClN^2 + H^2O$. Phosphorpentachlorid erzeugt das in rhombischen, bei 72° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Cinchoninchlorid: $C^{19}H^{21}N^2Cl$. Bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letztere Verbindung in eine neue Base, das Cinchon: $C^{19}H^{20}N^2$, über, die in farblosen, bei 123 bis 125° C. schmelzenden, rhombischen Blättchen krystallisirt.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf die wässerige concentrirte und erwärmte Lösung des salzsauren Cinchonins scheidet sich das Chlorhydrat des Dichlorcinchonins: $C^{19}H^{20}Cl^2N^2O$, als schweres Krystallpulver aus. Brom erzeugt unter den gleichen Bedingungen Dibromcinchonin: $C^{19}H^{20}Br^2N^2O$. Versetzt man 1 Mol. salzsaures Cinchonin, welches in

*) Das bei der Oxydation des käuflichen Cinchonins auftretende Cinchotin: $C^{19}H^{24}N^2O$, (Hydrocinchonin) ist kein Umwandlungsproduct des Cinchonins, sondern eine in der Handelswaare präexistirende, gegen Kaliumpermanganat sehr beständige Chinabase. Das Cinchotin bildet kleine, glänzende, alkalisch reagirende, bei 267 bis 268° C. schmelzende Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur in 1360 Thln. Wasser, 534 Thln. Aether und 90 Thln. Alkohol von 90 Proc. löslich sind. Die alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Die Salze des Cinchotins sind gut krystallisirbar; sie ähneln den Cinchoninsalzen.

Alkohol von 70 Proc. gelöst ist, unter Abkühlung mit der Lösung von 1 Mol. Brom in Alkohol, so scheidet Ammoniak aus der entfärbten Flüssigkeit Monobromcinchonin: $C^{19}H^{21}BrN^2O$, ab, welches nach kurzer Zeit sich krystallinisch absetzt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird aus letzterer Verbindung gut krystallisirendes Oxycinchonin: $C^{19}H^{21}(OH)N^2O$, erhalten. Reibt man 2 Thle. Cinchonin mit 1 Thl. Jod zusammen, so entsteht ein Gemisch aus jodwasserstoffsaurem Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$, HJ + H^2O, und jodwasserstoffsaurem Jodcinchonin: $C^{19}H^{22}N^2OJ$, HJ + 2 H^2O; beim Extrahiren der Masse mit Alkohol geht erstere Verbindung in Lösung, wogegen letztere als ein gelbes, krystallinisches Pulver zurückbleibt. Durch Jodmethyl und Jodäthyl wird gepulvertes Cinchonin allmälig in Cinchoninmethyljodid: $C^{19}H^{22}N^2O.CH^3J$, bezüglich Cinchoninäthyljodid: $C^{19}H^{22}N^2O.C^2H^5J$, verwandelt, Verbindungen, welche aus kochendem Wasser sich in nadelförmigen Krystallen abscheiden. Durch feuchtes Silberoxyd werden dieselben in die wenig beständigen Hydroxyde $C^{19}H^{22}N^2O.CH^3.OH$ und $C^{19}H^{22}N^2O.C^2H^5.OH$ übergeführt. Das Cinchonin charakterisirt sich durch dieses Verhalten als eine tertiäre Aminbase.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Cinchonin Methylamin, Chinolin, Lepidin, Kryptidin (s. S. 914 u. f.), Tetrahydrochinolin: $C^9H^{11}N$, (Siedepunkt 210 bis 215⁰) und mehrere Basen der Pyridinreihe, wie z. B. Pyridin, Picolin, Lutidin, Parvolin und Collidin (s. S. 909 u. f.). Durch Einwirkung von Natriumamalgam in essigsaurer Lösung bilden sich gleichzeitig zwei Hydroverbindungen, das leicht krystallisirende Hydrodicinchonin: $C^{38}H^{46}N^4O^2$, und das nur schwierig krystallisirende, meist amorphe Hydrocinchonin: $C^{19}H^{24}N^2O$.

Aus dem Verhalten gegen oxydirende Agentien, sowie gegen Aetzalkalien geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass in dem Cinchoninmolecüle gleichzeitig ein Chinolin- und ein Pyridinkern enthalten ist.

Obschon die Wirkung des Cinchonins und seiner Salze sich der des Chinins nähert, so findet es doch nur eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Das Cinchonin und seine Salze pflegen gewöhnlich rein im Handel vorzukommen. Ein Gehalt an Chinin und an Chinidin kennzeichnet sich einestheils durch deren leichtere Löslichkeit in Aether, anderentheils durch die blaue Fluorescenz, welche sie der Lösung in verdünnter Schwefelsäure ertheilen würden. Ein Gehalt des Cinchonins an diesen Basen dürfte vom therapeutischen Standpunkte aus, ebensowenig wie ein Gehalt an Cinchonidin (vergl. Cinchoninsulfat), als eine Verunreinigung zu betrachten sein.

Die Salze des Cinchonins werden in einer ähnlichen Weise dargestellt wie die des Chinins. Im Allgemeinen lösen sie sich in Wasser leichter auf als die entsprechenden Chininsalze. Auch in Alkohol und meist auch in Chloroform sind sie leicht löslich. Aetzende, kohlensaure und saure kohlensaure Alkalien scheiden aus den wässerigen Lösungen

die freie Base aus. Auf Zusatz von Ammoniak liefern sie einen weissen Niederschlag, der in Aether nahezu unlöslich ist. Auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak geben sie keine Grünfärbung (vergl. S. 1021). Phosphomolybdänsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Goldchlorid, Gerbsäure und Pikrinsäure rufen noch in einer Verdünnung von 1 : 50 000 Trübungen oder Fällungen hervor.

Schwefelsaures Cinchonin: $2\,C^{19}H^{22}N^2O,\ H^2SO^4 + 2\,H^2O$.

($C^{19}H^{22}N^2O$: 81,44; H^2SO^4: 13,57; H^2O: 4,99.)

Cinchoninum sulfuricum, Cinchoninsulfat.

Das schwefelsaure Cinchonin, bereitet durch Neutralisation von erwärmter verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) mit gepulvertem Cinchonin, bildet luftbeständige, glänzende, durchsichtige, harte, monokline Prismen von schwach alkalischer Reaction. Beim Erhitzen auf 100° C. verliert es sein Krystallwasser, gleichzeitig erlangt es die Fähigkeit im Dunkeln zu leuchten. Bei 13° C. erfordert es 65,5 Thle., bei 100° C. 14 Thle. Wasser zur Lösung. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich bei 15° C. im Verhältnisse von 1 : 7, bei Siedehitze von 1 : 2; in Chloroform (im entwässerten Zustande) bei 15° C. von 1 : 60, bei 62° C. von 1 : 22,4. In Aether ist es nahezu unlöslich. Mit Wasser bildet es leicht übersättigte Lösungen.

Prüfung. Die Reinheit des Cinchoninsulfats ergiebt sich zunächst durch das Aeussere und durch seine Löslichkeit in Chloroform (s. oben); Cinchonidinsulfat erfordert 1000 Thle. zur Lösung. Die kalt gesättigte wässerige Lösung zeige auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure keine oder doch nur eine sehr schwache Fluorescenz: Chinin-, Chinidinsulfat, — und erleide weder durch concentrirte Seignettesalzlösung: Cinchonidinsulfat —, noch durch Jodkaliumlösung: Chinidinsulfat —, eine Fällung.

Saures schwefelsaures Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O,\ H^2SO^4 + 4\,H^2O$, scheidet sich aus der bis zur Salzhaut eingedampften Lösung des neutralen Sulfats in verdünnter Schwefelsäure in kleinen, rhombischen Octaëdern ab, die sich in 0,46 Thln. Wasser bei 14° C. lösen. Beim Erhitzen auf 130° C. geht es in das Sulfat des Cinchonicins über. Das aus letzterer Verbindung durch Ammoniak abgeschiedene freie Cinchonicin: $C^{19}H^{22}N^2O$, ist eine starke, amorphe Base, welche leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in Wasser löslich ist. Das Oxalat des Cinchonicins ist krystallisirbar. Mit Jod verbindet sich das saure schwefelsaure Cinchonin zu einer dem Herapathit (s. S. 1027) ähnlichen Verbindung, welche in Alkohol und auch in Wasser leichter löslich ist als die entsprechenden Salze des Chinins, Chinidins und Cinchonidins.

Salzsaures Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O,\ HCl + 2\,H^2O$, krystallisirt in farblosen, luftbeständigen Nadeln, welche bei 10° C. sich in 24 Thln. Wasser, bei 15° C. in 1,3 Thln. Alkohol von 85 Proc., sowie in 22,2 Thln. Chloroform und 273 Thln. Aether lösen. Saures salzsaures Cinchonin

$C^{19}H^{22}N^2O, 2HCl$, wird durch Behandeln von Cinchonin mit Chlorwasserstoffgas erhalten. Es krystallisirt in Tafeln, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Bromwasserstoffsaures Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O, HBr$, krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln, die leicht in Wasser (1 : 20) und in Alkohol löslich sind. Salpetersaures Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O, HNO^3 + \frac{1}{2}H^2O$, bildet grosse, monokline, bei 12° C. in 26,4 Thln. Wasser lösliche Krystalle. Phosphorsaures Cinchonin: $2C^{19}H^{22}N^2O, H^3PO^4 + 12H^2O$, krystallisirt in concentrisch gruppirten, leicht löslichen Prismen. Weinsaures Cinchonin: $2C^{19}H^{22}N^2O, C^4H^6O^6 + 2H^2O$, bildet kleine, luftbeständige Krystalle, die bei 16° C. in 33 Thln. Wasser löslich sind. Das saure weinsaure Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O, C^4H^6O^6 + 4H^2O$, löst sich bei 16° in 101 Thln. Wasser. Benzoësaures Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O, C^7H^6O^2$, scheidet sich in kleinen, sternförmig gruppirten Prismen ab, die sich bei 15° C. in 163 Thln. Wasser lösen. Gerbsaures Cinchonin ist ein gelblich-weisses, amorphes, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver.

Das Homocinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$, welches nach Hesse in der Rinde von *Cinchona rosulenta* vorkommen soll, scheint identisch mit dem Cinchonin zu sein.

Das Dihomocinchonin: $C^{38}H^{44}N^4O^2$, welches ebenfalls in *Cinchona rosulenta* enthalten sein soll (?), ist eine amorphe Masse, deren Lösung den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ablenkt. Mit Säuren scheint es nur amorphe Salze zu bilden.

Dicinchonin: $C^{38}H^{44}N^4O^2$ (?), welches ebenfalls nur eine amorphe Beschaffenheit hat, ist vielleicht identisch mit dem Dihomocinchonin.

Cinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O$.

Cinchonidinum, α-Chinidin, Cinchovatin.

Das Cinchonidin ist im Jahre 1847 von Winkler in der Maracaibochinarinde (von *Cinchona Tucujensis*) und in einer der Huamalieschinarinde ähnlichen Rinde entdeckt und als „Chinidin" bezeichnet worden. Später zeigte Leers, dass es den Hauptbestandtheil der Bogotachinarinde (von *Cinchona lancifolia*) bildet. Die gegenwärtig gebräuchliche Bezeichnung „Cinchonidin" führte Pasteur im Jahre 1853 ein.

Das Cinchonidin begleitet das Chinin in den meisten Chinarinden und wird daher gewöhnlich als Nebenproduct bei der Chininfabrikation gewonnen.

Zur Reindarstellung des Cinchonidins zerlegt man das Rohcinchonidintartrat (s. S. 1041) in salzsaurer Lösung mit Ammoniak, sammelt den Niederschlag, trocknet ihn nach dem Auswaschen und behandelt ihn so lange mit Aether, bis der Rückstand mit Chlorwasser und Ammoniak keine Grünfärbung mehr giebt. Das ungelöst bleibende Cinchonidin wird hierauf an Salzsäure gebunden, das erzeugte Hydrochlorat aus Wasser umkrystallisirt und das aus letzterem Salze durch Ammoniak abermals abgeschiedene Alkaloid schliesslich aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Eigenschaften. Das Cinchonidin bildet grosse, glänzende Prismen oder farblose Blättchen, die bei 200,5° C. *) schmelzen und gegen 190° C. wieder krystallinisch erstarren. Es löst sich nach Hesse bei 13° C. in 1680 Thln.

*) Nach anderen Angaben bei 205 bis 206° C.

Wasser, 16,3 Thln. Alkohol von 97 Proc. und 188 Thln. Aether von 0,720 specif. Gewicht; nach Skraup bei 11,5° C. in 5263 Thln. Wasser, 1053 Thln. absoluten Aethers, 300 Thln. Alkohol von 50 Proc. und in 21 Thln. Alkohol von 98 Proc. In Chloroform ist es leicht löslich. Die Lösungen zeigen alkalische Reaction, besitzen bitteren Geschmack und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösungen fluoresciren nicht; mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt, erleiden sie keine Grünfärbung. Wird das Cinchonidin mit Glycerin auf 180° C. erhitzt, so geht es, ebenso wie das Cinchonin, in amorphes Cinchonicin über. In dem Verhalten gegen Agentien zeigt das Cinchonidin grosse Aehnlichkeit mit dem Chinin und dem Cinchonin. Wird es vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt, so wird es in Cinchotenidin: $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3H^2O$, und in Ameisensäure gespalten:

$$C^{19}H^{22}N^2O + 4O = C^{18}H^{20}N^2O^3 + CH^2O^2.$$

Beim Kochen mit überschüssigem Kaliumpermanganat wird ebenso wie aus dem Chinin, Chinidin und Cinchonin Pyridintricarbonsäure gebildet. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Cinchonidin Cinchoninsäure (s. S. 916).

Das Cinchotenidin: $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3H^2O$, bildet farblose, bei 256° C. schmelzende Prismen, deren Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenken; auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure zeigen dieselben keine Fluorescenz.

Das Cinchonidin und seine Salze finden wegen ihrer fiebertreibenden Wirkung nicht unbedeutende arzneiliche Anwendung.

Das Cinchonidin bildet mit Säuren neutrale, saure und übersaure Salze, die in vieler Beziehung denen des Chinins gleichen. In schwefelsaurer Lösung zeigen sie jedoch keine Fluorescenz, ebensowenig geben sie auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung.

Schwefelsaures Cinchonidin: $2C^{19}H^{22}N^2O, H^2SO^4$, scheidet sich aus verdünnter wässeriger Lösung mit 6 Mol. H^2O in lockeren, feinen, leicht verwitternden Nadeln; aus concentrirter wässeriger Lösung mit 3 Mol. H^2O in harten, glänzenden Prismen; aus Alkohol mit 2 Mol. H^2O in farblosen Prismen ab. Zuweilen wird es auch in wasserfreien Krystallen, bisweilen auch als gallertartige Masse erhalten. Die Krystallwasser enthaltenden Sulfate verlieren dasselbe zum Theil schon bei der Aufbewahrung, vollständig bei 100° C. Das wasserfreie Cinchonidinsulfat löst sich bei 12° C. in 97,5 Thln. Wasser; an Chloroform erfordert das wasserhaltige Salz bei 15° C. 1000 Thle. zur Lösung. In einer zur Lösung ungenügenden Menge von Chloroform quillt es gallertartig auf.

Prüfung. 1 g des zu prüfenden Sulfats löse sich klar auf in 7 ccm eines Gemisches aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Alkohol von 97 Proc. Zur Prüfung auf Cinchonin- und Chinidinsulfat digerire man 0,5 g des Sulfats mit 20 ccm Wasser bei etwa 60° C., füge zu der Lösung 1,5 g Seignettesalz, filtrire den entstandenen Niederschlag von Cinchonidintartrat nach Verlauf einer Stunde ab und versetze das Filtrat mit einem Tropfen Ammoniak. Bei reinem Cinchonidinsulfat entsteht hierdurch keine Trübung, letzteres ist jedoch der Fall bei Anwesenheit von Cinchonin- und Chinidinsulfat. Um über die Natur der betreffenden Beimengung weiteren Aufschluss zu erhalten, füge man bei einem zweiten Versuche zu dem erwärmten, eventuell auf 20 ccm gebrachten Filtrate des Cinchonidintartrats 0,5 g Jodkalium zu. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so ist damit die Gegenwart von Chinidin erwiesen. Filtrirt man hierauf nach einer Stunde den entstandenen Niederschlag ab und vermischt das Filtrat mit einem Tropfen Ammoniak, so bleibt bei Abwesenheit von Cin-

chonin die Mischung klar, während anderenfalls eine Trübung oder Fällung hervorgerufen wird (O. Hesse).

Saures schwefelsaures Cinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O, H^2SO^4 + 5H^2O$, bildet lange, farblose, leicht verwitternde, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, welche beim Zerreiben im Dunkeln blau-violettes Licht ausstrahlen. Mit Jod geht es mehrere, dem Herapathit (s. S. 1027) ähnliche Verbindungen ein. Salzsaures Cinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O, HCl + H^2O$, krystallisirt in glasglänzenden, monoklinen Doppelpyramiden, die sich im entwässerten Zustande bei 20° C. in 20 Thln. Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Chloroform lösen. Aus concentrirter Lösung scheidet es sich mit 2 Mol. H^2O in langen, asbestartigen Nadeln aus, die jedoch bald unter Abgabe von 1 Mol. H^2O in erstere Verbindung übergehen. Das saure salzsaure Cinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O + 2HCl + H^2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes in Salzsäure in grossen, leicht löslichen, monoklinen Krystallen aus. Weinsaures Cinchonidin: $2C^{19}H^{22}N^2O, C^4H^6O^6 + 2H^2O$, wird durch Fällung von Cinchonidinsalzlösungen mit Seignettesalz als ein weisser, krystallinischer, in Wasser schwer (bei 10° C. 1:1265), in Seignettesalzlösung nahezu unlöslicher Niederschlag erhalten. Benzoësaures Cinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O, C^7H^6O^2$, bildet kurze, weisse Prismen, die bei 10° C. sich in 340 Thln. Wasser lösen. Salicylsaures Cinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O, C^7H^6O^3$, durch Neutralisation von Cinchonidin mit Salicylsäure erhalten, krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Gerbsaures Cinchonidin ist ein blassgelbes, amorphes, dem Chinintannat ähnliches Pulver.

Uebersicht

des Verhaltens der vier wichtigsten Chinaalkaloide, des Chinins, Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins (nach Kerner).

	Drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links; bilden in Wasser sehr schwer lösliche Tartrate.		
Ihre Lösungen in Sauerstoffsäuren fluoresciren blau. Die Lösungen ihrer Salze geben mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Die freien Basen bilden krystallinische, leicht verwitternde Hydrate.	Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$. In Aether leicht löslich. Seine meisten Salze sind weit schwerer löslich als die entsprechenden der übrigen Chinabasen. Bildet einen in Alkohol schwer löslichen charakteristischen Herapathit.	Cinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O$. In Aether sehr schwer löslich. Bildet als Hydrochlorat derbe, grosse, wasserhelle Krystalle. Sein Sulfat scheidet sich in verschiedenen Formen mit verschiedenem Wassergehalte ab (s. S. 1047).	Ihre sauren Lösungen fluoresciren nicht und geben mit Chlorwasser und Ammoniak keine Grünfärbung. Die freien Basen krystallisiren wasserfrei.
	Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$. In Aether schwer löslich. Bildet ein in Wasser und in Alkohol sehr schwer lösliches Hydrojodat.	Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$. In Aether am schwersten löslich. Wird aus mässig verdünnten Lösungen durch Jodkalium nicht gefällt. Das Hydrojodat ist in Alkohol leicht löslich.	
	Drehen die Polarisationsebene nach rechts. Ihre Tartrate sind in Wasser relativ leicht löslich.		

Das Homocinchonidin: $C^{19}H^{22}N^{2}O$, welches nach Hesse in der Rinde von *Cinchona rosulenta* und in einigen javanischen Chinarinden vorkommen soll, scheint mit dem Cinchonidin identisch zu sein.

Chinamin: $C^{19}H^{24}N^{2}O^{2}$, findet sich in vielen südamerikanischen und javanischen Chinarinden, z. B. in *Cinchona nitida, C. erythrantha, C. erythroderma, C. rosulenta, C. Calisaya, C. succirubra* etc. Es bildet lange, wollige, wasserfreie Krystallnadeln, welche bei 172° C. schmelzen. Es löst sich bei 16° C. in 1516 Thln. Wasser, bei 20° C. in 32 Thln. Aether und in 105 Thln. Alkohol von 80 Proc. In starkem Alkohol, in Benzol und in Petroleumäther ist es in der Siedehitze leicht löslich. Mit Chlorwasser und Ammoniak liefert es keine Grünfärbung, auch fluoresciren seine sauren Lösungen nicht. Die alkoholische Lösung des Chinamins dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Seine Salze sind nur zum Theil krystallisirbar. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in amorphes Chinamidin: $C^{19}H^{24}N^{2}O^{2}$, durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in amorphes Apochinamin: $C^{19}H^{22}N^{2}O$, über. Wird das Sulfat des Chinamins auf 100° C. erhitzt, so geht es in das Sulfat des mit dem Chinamin isomeren, jedoch amorphen Chinamicins über. Mit Goldchlorid liefert das salzsaure Chinamin einen gelben, bald purpurroth werdenden Niederschlag.

Conchinamin: $C^{19}H^{24}N^{2}O^{2}$, begleitet das Chinamin in der Rinde von *Cinchona succirubra* und *C. rosulenta*. Es krystallisirt in langen, glänzenden, bei 123° C. schmelzenden Prismen, welche dem Chinamin sehr ähnlich sind. Seine Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts.

Paricin: $C^{16}H^{18}N^{2}O$, begleitet das Chinamin in der Rinde von *Cinchona succirubra*. Es bildet ein blassgelbes, amorphes Pulver, welches sich anfänglich leicht in Aether löst, bei längerer Aufbewahrung jedoch allmälig seine Löslichkeit darin mehr und mehr einbüsst.

Paytin: $C^{21}H^{20}N^{2}O + H^{2}O$, ist in der weissen Chinarinde von Payta enthalten. Es krystallisirt in farblosen, bei 156° C. schmelzenden, in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther leicht löslichen Prismen, deren Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt. Das Paytin wird in obiger Rinde von einer amorphen, in Aether leicht löslichen Base, dem Paytamin, begleitet.

Cusconin: $C^{23}H^{26}N^{2}O^{4} + 2H^{2}O$, kommt in der als Cuscochinarinde bezeichneten Chinarinde vor. Es bildet mattglänzende, weisse, wasserfrei bei 110° C. schmelzende Blättchen, die bei 18° C. sich in 35 Thln. Aether von 0,72 specif. Gewicht, leichter in Alkohol und in Aceton, sehr leicht in Chloroform lösen. Diese Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das Cusconin zeichnet sich vor allen Chinaalkaloiden dadurch aus, dass es mit Schwefelsäure eine amorphe, gallertartige Abscheidung von Sulfat liefert, welche keine Spur von Krystallisation zeigt. Ueber das Verhalten gegen Schwefelsäure etc. s. Aricin.

Aricin: $C^{23}H^{26}N^{2}O^{4}$, isomer mit dem Cusconin und Begleiter desselben in der Cuscochinarinde, krystallisirt in weissen, glänzenden, bei 188° C. schmelzenden Prismen, die unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und Chloroform sind. Diese Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Die Salze des Aricins, besonders das Acetat und Bioxalat, zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit aus. Concentrirte Schwefelsäure löst es ebenso wie das Cusconin mit grünlichgelber, concentrirte Salpetersäure mit dunkelgrüner Farbe auf. Trägt man in eine schwach erwärmte Lösung von molybdänsaurem Ammonium in concentrirter Schwefelsäure etwas Aricin oder Cusconin ein, so tritt sogleich eine intensiv blaue Färbung ein. Bei stärkerem

Erhitzen färbt sich diese Lösung olivengrün, beim Erkalten jedoch wieder dunkelblau.

Cusconidin ist eine Base, welche das Cusconin und das Aricin in der Cuscochinarinde begleitet. Es bildet eine blassgelbe, amorphe, mehr oder minder harzartige Masse.

Cuscamin und Cuscamidin sind in der Rinde von *Cinchona Pelletierana*, welche im Aeusseren der Cuscochina gleicht, enthalten. Das Cuscamin krystallisirt in farblosen, platten, bei 218° C. schmelzenden Prismen, welche sich leicht in Aether, Chloroform und heissem Alkohol lösen. Concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure lösen es mit gelber, molybdänsäurehaltige Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe auf. Es ist eine sehr schwache Base. Das Cuscamidin ist dem Cusconidin sehr ähnlich, von dem es sich nur dadurch unterscheidet, dass es durch Salpetersäure schon in sehr verdünnter Lösung gefällt wird, wogegen dies beim Cusconidin erst in concentrirter Lösung der Fall ist.

Javanin ist ein Alkaloid der Rinde von *Cinchona calisaya var. javanica* genannt worden, welches sich aus Wasser allmälig in rhombischen Blättchen abscheidet. Von verdünnter Schwefelsäure wird es mit intensiv gelber Farbe gelöst. In junger Calisayarinde von Bolivia scheint neben festen Alkaloiden auch eine flüssige, in dem Geruche an Chinolin erinnernde Base vorhanden zu sein.

Cinchamidin: $C^{19}H^{24}N^{2}O$ (Hydrocinchonidin), findet sich in den Mutterlaugen von der Cinchonidindarstellung. Es bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, farblose Blättchen und glatte Nadeln, aus starkem Alkohol krystallisirt, kurze dicke Prismen, die bei 230° C. schmelzen. Es löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether. Es besitzt alkalische Reaction und dreht in alkoholischer Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach links. Das Cinchamidin zeichnet sich durch grosse Beständigkeit gegen Kaliumpermanganatlösung aus, es bleibt daher unverändert zurück, wenn verdünnte Chamäleonlösung bei niedriger Temperatur auf Rohcinchonidin einwirkt.

Hydrochinin: $C^{20}H^{26}N^{2}O^{2}$, ist in den Mutterlaugen der Chininfabrikation enthalten. Dasselbe wird durch Ammoniak aus seinen Salzlösungen in weissen, amorphen, bald krystallinisch werdenden Flocken gefällt, die bei 168° C. schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Seine Lösung in verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz und liefert mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Es widersteht der Einwirkung von Kaliumpermanganat in saurer Lösung auf längere Zeit.

Hydrochinidin: $C^{20}H^{26}N^{2}O^{2} + 2\frac{1}{2}H^{2}O$ (Hydroconchinin), welches in den Mutterlaugen von der Chinidindarstellung enthalten ist, bildet leicht verwitternde, bei 168° C. schmelzende Prismen, welche sich leicht in heissem Alkohol und in Chloroform, weniger leicht in Aether lösen. Die Auflösung der Base in verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz und liefert mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Von dem Chinidin unterscheidet es sich besonders durch seine Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat.

Ueber das Hydrocinchonin: $C^{19}H^{24}NO$ (Cinchotin), welches in den Cinchoninmutterlaugen und in der Rinde der *China cuprea* vorkommt, s. S. 1043.

Homochinin: $C^{19}H^{22}N^{2}O^{2}$, ist in der *China cuprea* enthalten. Es krystallisirt aus wasserhaltigem Aether theils in glatten Prismen, theils in Blättchen. Erstere enthalten 2 Mol. Krystallwasser, letztere anscheinend nur 1 Mol. Es schmilzt bei 177° C. In Alkohol und in Chloroform ist es leicht löslich,

schwer löslich in Aether. Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz und färbt sich mit Chlorwasser und Ammoniak grün.

Cincholin ist von Hesse eine in den Mutterlaugen von der Chininsulfatdarstellung enthaltene Base genannt worden. Sie ist ein stark alkalisch reagirendes, blassgelbes, schwach eigenartig riechendes Oel, welches specifisch leichter ist als Wasser. Es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, weniger in Wasser, kaum in Natronlauge. Es ist destillirbar, besonders leicht namentlich mit den Wasserdämpfen.

Chinioidin.

Chinioidinum, Chinoidin.

Geschichtliches. Mit dem Namen „Chinioidin" bezeichnete Sertürner ein amorphes Alkaloid, welches von ihm im Jahre 1828 auf einem sehr umständlichen Wege aus der Rinde von *Cinchona calisaya* dargestellt wurde. Gegenwärtig belegt man mit diesem Namen eine braune, harzartige, aus den letzten Mutterlaugen der Chininfabrikation abgeschiedene Masse, welche im Wesentlichen aus einem Gemenge amorpher Chinabasen besteht.

Darstellung. Nachdem bei der Darstellung des Chininsulfats aus den Mutterlaugen die Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins und Chinidins möglichst abgeschieden sind, scheidet man die in der braunen Flüssigkeit noch enthaltenen Basen, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Natronlauge ab, sammelt den harzartigen Niederschlag und befreit ihn durch wiederholtes Auskneten mit heissem Wasser von Farbstoffen und anderen in Wasser löslichen Substanzen. Durch Auflösen der auf diese Weise gewonnenen Masse in verdünnter Salzsäure, Filtriren der erzielten Lösung und abermaliges Ausfällen der Basen mit Natronlauge kann das Rohchinioidin weiter gereinigt werden. Schliesslich wird dasselbe bei gelinder Wärme geschmolzen und in Tafeln oder in Stangen geformt.

Eine weitere Reinigung des Chinioidins kann nach de Vrij in folgender Weise bewirkt werden: 324 Thle. käuflichen Chinioidins werden in 1670 Thln. verdünnter Schwefelsäure gelöst (50 Thle. Schwefelsäure, 1620 Thle. Wasser), die Lösung nach dem Erhitzen mit Natronhydrat schwach alkalisch gemacht und dann mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium versetzt (auf 3 Thle. Chinioidin 1 bis 6 Thle. Natriumhyposulfit). Sobald der ausgeschiedene dunkelbraune Syrup sich an Menge nicht weiter vermehrt, giesst man die darüber stehende klare Flüssigkeit ab, wäscht mit etwas heissem Wasser nach und versetzt alsdann diese wässerigen Flüssigkeiten, nach dem Erhitzen, mit überschüssiger Natronlauge. Das gereinigte Chinioidin wird hierdurch als eine gelbliche, klebrige Masse ausgeschieden, die nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser schliesslich im Wasserbade zu trocknen ist.

Eigenschaften. Das Chinioidin bildet braune oder schwarzbraune, spröde, harzartige Massen mit glänzendem, muscheligem Bruche. Beim Zerreiben wird es elektrisch und liefert ein hellbraunes, sich leicht zusammenballendes Pulver. Erwärmt, erweicht es meist schon

unterhalb 100° C. In Alkohol, Chloroform und in verdünnten Säuren ist es leicht und vollständig löslich; in kaltem Wasser ist es unlöslich. Die alkoholische Lösung zeigt alkalische Reaction. Die Lösung des Chinioidins in verdünnten Säuren wird durch Zusatz leicht löslicher Salze, wie z. B. von Chlornatrium und Natriumnitrat gefällt; es scheidet sich hierbei harzartiges, amorphes Chinioidinsalz ab, während die Salze der etwa vorhandenen krystallisirbaren Alkaloide grösstentheils gelöst bleiben. Fügt man zur salzsauren oder zur alkoholischen Lösung des Chinioidins Chlorwasser und dann Ammoniak, so tritt eine intensive Grünfärbung ein. Wird es mit Wasser gekocht, so schmilzt es zu einer braunen, dicken Flüssigkeit; gleichzeitig gehen geringe Mengen davon in Lösung. Beim Erkalten, ebenso auf Zusatz von Natronlauge, trübt sich die wässerige Flüssigkeit in Folge der Wiederabscheidung der in Lösung gegangenen Basen. Mit Jod und Schwefelsäure geht das Chinioidin eine dem Herapathit (s. S. 1027) ähnliche, jedoch in kaltem Alkohol leicht lösliche (1 : 6) Verbindung ein. Da die alkoholische Lösung des Chinioidinherapathits mit sehr geringen Mengen sauren schwefelsauren Chinins einen Niederschlag von Chininherapathit giebt, so benutzt man dieselbe bisweilen als Reagens auf Chinin.

Zur Darstellung einer derartigen Chinioidinherapathitlösung werden 2 Thle. Chinioidinsulfat (s. unten) in 8 Thln. 5 procentiger Schwefelsäure gelöst und zu der klaren Flüssigkeit eine aus 1 Thl. Jod und 2 Thln. Jodkalium in 100 Thln. Wasser bestehende Lösung langsam und unter beständigem Umrühren zugesetzt. Der flockige Niederschlag ballt bei schwach erhöhter Temperatur zu einer harzartigen Masse zusammen. Letztere wird mit warmem Wasser ausgewaschen, getrocknet und alsdann 1 Thl. davon unter Erwärmen in 6 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. gelöst. Nach dem Erkalten wird die erzielte Lösung filtrirt, eingedampft, der Rückstand in 5 Thln. kalten Alkohols von 90 bis 91 Proc. gelöst, die Flüssigkeit abermals filtrirt und alsdann als Reagens verwendet.

Das gegenwärtig im Handel befindliche Chinioidin besteht fast nur aus den amorphen Basen, welche in den Chinarinden enthalten sind; die krystallisirbaren Alkaloide werden durch die heutigen, vervollkommneten Fabrikationsmethoden bis auf geringe Reste vor der Abscheidung des Chinioidins isolirt. Nach Hesse besteht die Hauptmenge des Chinioidins aus einem Gemenge von amorphem Diconchinin und Dicinchonin (s. S. 1041 u. 1046); gleichzeitig sind in demselben wechselnde Mengen von Chinicin und Cinchonicin, den amorphen Umsetzungsproducten des Chinins, Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins, welche im Laufe der Fabrikation gebildet werden, enthalten.

Das Chinioidin findet als ein billiges Fiebermittel arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chinioidins ergiebt sich zunächst durch die äussere Beschaffenheit und durch die vollständige Löslichkeit in Alkohol von 70 Proc. und in Chloroform. Mit kochendem Wasser angerieben, liefere es ein farbloses Filtrat, welches durch Natronlauge getrübt, jedoch nicht gefärbt wird. Beim Verbrennen hinterlasse es nicht mehr als 0,5 bis 0,7 Proc.

einer kupfer- und bleifreien Asche. In einem Gemische von 1 Thl. Essigsäure und 9 Thln. Wasser löse sich 1 Thl. Chinioidin bei gewöhnlicher Temperatur bis auf einen sehr geringen Rückstand auf.

Schwefelsaures Chinioidin, bereitet durch Neutralisation von erwärmter verdünnter Schwefelsäure mit gepulvertem Chinioidin und Eindampfen der erzielten Lösung zur Trockne, bildet nach dem Zerreiben ein gelbbraunes, in Wasser leicht lösliches, schwach sauer reagirendes Pulver. Häufig wird dieses Präparat durch directes Eindampfen der bei der Chininsulfatfabrikation resultirenden, von krystallisirbaren Sulfaten möglichst befreiten Mutterlauge gewonnen.

Von anderen Salzen des Chinioidins sind noch das salzsaure, das citronensaure und das gerbsaure zeitweilig arzneilich angewendet worden. Das salzsaure Chinioidin entspricht in seiner Herstellung und in seinen Eigenschaften dem schwefelsauren Salze. Das citronensaure Chinioidin wird bereitet durch Neutralisation erwärmter Citronensäurelösung (1 : 10) mit gepulvertem Chinioidin und Eindampfen der filtrirten Lösung zur Trockne. Dasselbe bildet ein bräunliches, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver. Das gerbsaure Chinioidin wird entsprechend dem Chinintannat dargestellt. Es bildet eine gelbbraune, amorphe, in Wasser nahezu unlösliche Masse.

Unter der Bezeichnung „Quinetum“ kommt ein dem Chinioidin ähnliches Gemisch von Chinabasen im Handel vor.

Aribin: $C^{23}H^{20}N^4 + 8 H^2O$, ist in der zum Rothfärben der Wolle benutzten Rinde von *Arariba rubra*, eines brasilianischen, vielleicht den Cinchoneen verwandten Baumes, enthalten. Zur Darstellung scheidet man aus dem mit schwefelsäurehaltigem Wasser bereiteten Auszuge, nach annähernder Neutralisation mit Natriumcarbonat, den Farbstoff durch Bleiacetat ab, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, übersättigt es hierauf mit Soda und schüttelt es mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung wird alsdann die Base durch Salzsäure als Hydrochlorat abgeschieden, letzteres durch Umkrystallisation und Fällen durch starke Salzsäure gereinigt, schliesslich durch Sodalösung zersetzt und die freie Base durch Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich in der Wärme das Aribin in wasserfreien, glänzenden, rhombischen Krystallen: $C^{23}H^{20}N^4$, aus, dagegen bilden sich beim freiwilligen, langsamen Verdunsten wasserhaltige, leicht verwitternde, meist hohle, schmale Prismen: $C^{23}H^{20}N^4 + 8 H^2O$, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren. Das Aribin löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether. Es ist eine starke Base, deren Salze meist krystallisirbar sind. Die Lösung des Hydrochlorats wird durch starke Salzsäure und andere Säuren gefällt.

Emetin *).

Das Emetin ist im unreinen Zustande zuerst von Pelletier und Magendie (1817), im reineren Zustande von Pelletier und Dumas (1829) dargestellt worden; mit der näheren Untersuchung dieser Base beschäftigten sich

*) Die Formel des Emetins ist bisher zweifelhaft; als solche sind aufgestellt: $C^{20}H^{30}N^2O^5$ (Reich); $C^{30}H^{44}N^2O^8$ (Lefort); $C^{28}H^{40}N^2O^5$ (Wurtz); $C^{15}H^{22}NO^2$ (Glenard).

Lefort, F. Wurtz, Glenard und Podwyssotzky. Das Emetin ist der brechenerregende Bestandtheil der verschiedenen, im Handel vorkommenden Sorten der Ipecacuanhawurzel, besonders der Wurzeln von *Cephaëlis Ipecacuanha, Viola Ipecacuanha, Jonidium indecorum, Richardsonia scabra, Psychotria emetica, Viola emetica* und vielleicht noch einiger anderer Rubiaceen und Violarineen. Das Vorkommen von Emetin in der Caincawurzel, der Wurzel von *Chiococca racemosa* ist noch zweifelhaft.

Zur Darstellung des Emetins befreit man die gepulverte Ipecacuanhawurzel zunächst durch wiederholte Extraction mit Aether oder Petroleumäther vollständig von Fett, zieht alsdann das wieder getrocknete Pulver bei mässiger Wärme 2 bis 3 mal mit Alkohol von 85 Proc. aus und dickt die erzielten alkoholischen Auszüge durch Destillation oder Verdampfen zur Syrupsconsistenz ein. Zur Bindung der in beträchtlicher Menge vorhandenen Gerbsäure fügt man hierauf der syrupösen Masse soviel von einer concentrirten Eisenchloridlösung zu, bis beim Zusammenbringen einer kleinen Probe des Extractes mit etwas festem Eisenchlorid keine Grünfärbung mehr eintritt, macht sodann die Mischung durch Zusatz von gepulvertem Natriumcarbonat stark alkalisch und extrahirt sie wiederholt mit siedendem Petroleumäther. Sind die heiss filtrirten Auszüge sehr reich an Emetin, so scheidet sich dasselbe bei 12 stündigem Stehen an einem kalten Orte zum grössten Theile als ein weisses Pulver ab; aus verdünnteren Lösungen wird es gewonnen, indem man längere Zeit Luft durch dieselben bläst. Durch freiwilliges Verdunstenlassen oder durch Eindampfen der Petroleumätherauszüge resultirt das Emetin in mehr oder minder gefärbtem Zustande. Das ausgeschiedene Emetin ist rasch auf einem Filter zu sammeln und im Dunkeln über Schwefelsäure zu trocknen. Die Ausbeute beträgt etwa 1 Proc.

Aus seinen Lösungen in Aether oder Alkohol scheidet sich das Emetin bei sehr langsamer Verdunstung in feinen, leicht zusammenklebenden, weissen Blättchen aus, beim raschen Verdunsten fällt es in Gestalt eines feinen, weissen Pulvers nieder. Lässt man eine concentrirte Lösung der Base in Petroleumäther oder Aether auf einem Filter langsam verdunsten, so effloresciren an den Rändern äusserst zarte, aus kleinen Nadeln bestehende, weisse Krusten von schwach alkalischer Reaction. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther und Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser (1 : 1000), Petroleumäther und Benzol. Sein Geschmack ist herb und bitter. Es schmilzt bei 62 bis 65° C. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes nimmt es rasch eine gelbe Färbung an. Concentrirte Schwefelsäure löst das Emetin ohne Färbung auf; durch eine frisch bereitete, gesättigte Lösung von molybdänsaurem Ammonium in concentrirter Schwefelsäure wird es braun gefärbt, fügt man jedoch zu dem Gemische rasch einen Tropfen concentrirter Salzsäure zu, so tritt alsbald eine tief blaue Färbung ein. Die allgemeinen Alkaloidreagentien fällen die Lösungen des Emetins noch in starker Verdünnung. Die Salze des Emetins, welche mit Ausnahme des gerbsauren und salpetersauren in Wasser leicht löslich sind, zeichnen sich nicht durch Krystallisationsfähigkeit aus. Aus den wässerigen Lösungen derselben wird die Base durch ätzende und kohlensaure Alkalien gefällt.

Basen der Granatwurzelrinde.

Punicin, Isopunicin, Pseudopunicin, Methylpunicin.

Die Rinde der Wurzel und des Stammes von *Punica Granatum*, welche als Bandwurmmittel arzneiliche Verwendung findet, enthält nach den Unter-

suchungen von Tanret vier flüchtige, als Punicin, Isopunicin, Pseudopunicin und Methylpunicin bezeichnete Alkaloide, von denen drei flüssig sind und eins fest ist. Zur Darstellung dieser Basen extrahirt man die gepulverte, mit Kalkmilch vermischte Granatwurzelrinde, am geeignetsten in einem Verdrängungsapparate, mit Wasser, schüttelt den filtrirten Auszug wiederholt mit Chloroform aus und entzieht letzterem die aufgenommenen Basen durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure. Um aus diesem Gemische von Sulfaten die einzelnen Alkaloide von einander zu scheiden, versetzt man deren Lösung mit überschüssigem Natriumbicarbonat und schüttelt sie von Neuem mit Chloroform (A), welches unter diesen Bedingungen nur Pseudopunicin und Methylpunicin auflöst, aus. Nach vollständiger Entfernung dieser beiden Basen macht man die rückständige Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch und wiederholt das Ausschütteln mit Chloroform (B), welches alsdann das Punicin und das Isopunicin aufnimmt. Die weitere Trennung von Pseudopunicin und Methylpunicin wird derartig bewirkt, dass man den Chloroformauszug zunächst mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die hierdurch erhaltene Lösung mit einer zur vollständigen Sättigung ungenügenden Menge Alkali versetzt und sie alsdann abermals mit Chloroform ausschüttelt. Bei dieser Operation wird nur das Methylpunicin vom Chloroform aufgenommen, wogegen das Pseudopunicin in dem Rückstande verbleibt. Um das Methylpunicin jedoch im völlig reinen Zustande zu erhalten, ist es nöthig, diese Operationen so oft zu wiederholen, bis das optische Drehungsvermögen dieser Base ein constantes geworden ist. Schliesslich ist das Alkaloid aus der Lösung seines Sulfats durch Aetzkali abzuscheiden, über Aetzkali zu trocknen und im Wasserstoffstrome zu destilliren. Das Pseudopunicin wird aus den von Methylpunicin befreiten Lösungen durch überschüssiges Aetzkali abgeschieden und durch Aether ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des Aetherauszuges scheidet es sich in Krystallen aus, die durch Umkrystallisation aus Aether zu reinigen sind.

Das Punicin wird vom Isopunicin in der Weise getrennt, dass man das Sulfatgemisch, welches durch Ausschütteln des Chloroformauszuges (B) mit verdünnter Schwefelsäure resultirt, zur Trockne verdampft und den Verdampfungsrückstand auf dicken Lagen von Fliesspapier ausbreitet. Beim Liegenlassen an der Luft zerfliesst das Isopunicinsulfat und wird daher von dem Papier eingesogen, dagegen bleibt das luftbeständige Punicinsulfat als krystallinische Masse auf dem Papiere zurück. Zur Abscheidung der freien Basen zersetzt man die von einander getrennten Sulfate durch Kalilauge, entwässert die Alkaloide durch geschmolzenes Aetzkali und destillirt sie endlich bei vermindertem Drucke oder im Wasserstoffstrome.

Das Punicin: $C^8H^{15}NO$, auch Pelletierin, zu Ehren des um die Entdeckung und die Kenntniss der Alkaloide hoch verdienten Chemikers Pelletier genannt, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei Berührung mit der Luft begierig Sauerstoff absorbirt und in Folge dessen unter Braunfärbung verharzt. Es besitzt alkalische Reaction und einen eigenthümlichen, gewürzhaft-narkotischen Geruch. Obschon es bei gewöhnlichem Drucke erst bei 195° C., unter 100 mm Druck bei 125° C. siedet, so verdampft es doch schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur und bildet daher bei der Berührung mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 0° 0,988. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Thln. Wasser; von Aether, Alkohol und Chloroform wird es in jedem Mengenverhältnisse gelöst. Die freie Base vermag etwa ihr gleiches Gewicht Wasser zu lösen. Das Punicin hat stark basische Eigenschaften; es neutralisirt die Säuren vollständig und fällt viele Metallsalze. Die Salze des Punicins sind meist zerfliesslich. Das Sulfat besitzt

das Rotationsvermögen $\alpha_{(D)} = -30^0$; bei 100° C. verliert die freie Base ihr Rotationsvermögen.

Das schwefelsaure und das gerbsaure Punicin werden mit zweifelhaftem Erfolge als Bandwurmmittel arzneilich angewendet.

Schwefelsaures Punicin: $(C^8H^{15}NO)^2H^2SO^4$, bildet im reinen Zustande eine weisse, krystallinische, nicht hygroscopische Masse, welche sehr leicht in Wasser löslich ist. Bei Berührung mit der Luft, sowie beim Verdampfen seiner Lösung nimmt es leicht saure Reaction und gelbbraune Farbe an.

Salzsaures Punicin: $C^8H^{15}NO, HCl$, ist eine weisse, krystallinische, hygroscopische Masse. Mit Platinchlorid liefert es ein krystallisirbares Doppelsalz.

Gerbsaures Punicin wird erhalten durch Fällung der Lösung von 1 Thl. Punicinsulfat mit 3,3 Thln. Gerbsäure, deren Lösung zuvor mit Ammoniak genau neutralisirt ist. Dasselbe bildet eine gelbbraune, amorphe Masse, welche schwer in Wasser, leicht in verdünnten Säuren löslich ist. Das käufliche Punicintannat oder Pelletierintannat besteht gewöhnlich aus einem Gemische der Tannate der verschiedenen, in der Granatrinde enthaltenen Basen. Dasselbe wird gewonnen, indem man das bei der Punicindarstellung (s. oben) zunächst resultirende Sulfatgemisch mit Aetzkalilauge versetzt, die freien Basen mit Chloroform ausschüttelt und den nach dem Abdestilliren verbleibenden öligen Rückstand (1 Thl.) mit Tannin (3 Thle.), welches in Alkohol gelöst ist, bei mässiger Wärme eintrocknet.

Isopunicin: $C^8H^{15}NO$ (Isopelletierin), ist eine optisch inactive Flüssigkeit, welche in ihren Eigenschaften dem Punicin äusserst ähnlich ist. Der Siedepunkt, das specifische Gewicht und die Löslichkeitsverhältnisse desselben stimmen mit denen des Punicins überein.

Methylpunicin: $C^9H^{17}NO$ (Methylpelletierin), bildet eine farblose, bei 215° C. siedende Flüssigkeit, welche bei 12° C. sich in der 25 fachen Menge Wasser löst. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich. Seine Salze sind sehr hygroscopischer Natur. Das Hydrochlorat ist rechtsdrehend; $\alpha_{(D)} = +22^0$.

Pseudopunicin: $C^9H^{15}NO$ (Pseudopelletierin), findet sich besonders in der Rinde des Stammes, weniger in der der Wurzel. Es bildet farblose, bei 46° C. schmelzende Krystalle, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Es siedet bei 246° C. Seine Salze sind meist krystallisirbar. Die Lösungen des Pseudopunicins lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Theobromin: $C^7H^8N^4O^2$ oder $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$.

Das Theobromin ist im Jahre 1841 von Woskresensky in den Cacaobohnen, den Samen von *Theobroma Cacao* entdeckt, jedoch erst von Glasson (1847) näher untersucht worden.

In den Cacaobohnen findet sich das Theobromin vorwiegend in den Cotyledonen (1,0 bis 1,6 Proc.), in geringerer Menge dagegen in den Schalen. Auch in dem sogenannten Himalayathee scheint neben Coffeïn Theobromin in geringer Menge vorzukommen.

Darstellung. Behufs Gewinnung des Theobromins befreit man Cacaobohnen oder käufliche Cacaomasse zunächst durch Auspressen möglichst von

Fett (s. S. 491), verwandelt die entfettete Masse alsdann in ein feines Pulver, mischt letzteres mit dem halben Gewichte gelöschten Aetzkalks und kocht hierauf das Gemisch in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 2- bis 3 mal mit der 5- bis 6 fachen Menge Alkohol von 80 Proc. aus. Nach dem Erkalten des nahezu farblosen Filtrats scheidet sich bereits ein beträchtlicher Theil des extrahirten Theobromins als weisses, krystallinisches Pulver ab. Der noch in Lösung gebliebene Rest des Alkaloids scheidet sich nach dem Abdestilliren des Alkohols und schliesslichen Eindampfen der zurückbleibenden, filtrirten Flüssigkeit auf ein kleines Volum als eine schwach gefärbte, pulverige Masse aus. Das auf diese Weise gewonnene Theobromin kann durch Umkrystallisation aus siedendem Wasser oder aus siedendem Alkohol von 80 Proc. leicht gereinigt werden.

Künstlich wird das Theobromin erhalten durch 12 stündiges Erhitzen von Xanthinsilber: $C^5H^2Ag^2N^4O^2$ (s. S. 589), oder von Xanthinblei: $C^5H^2PbN^4O^2$, mit Jodmethyl auf 100° C.:

$$C^5H^2PbN^4O^2 + 2\,CH^3J = C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2 + PbJ^2.$$

Das Theobromin kann auf Grund dieser Bildungsweise als Dimethylxanthin aufgefasst werden.

Eigenschaften. Das Theobromin bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver von bitterem, jedoch nur langsam hervortretendem Geschmacke. Es sublimirt bei 290° C. grösstentheils unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. 1 Thl. Theobromin bedarf zur Lösung 1600 Thle. Wasser von 17° C., 148,5 Thle. Wasser von 100° C., 4284 Thle. absoluten Alkohols von 17° C., 422,5 Thle. siedenden absoluten Alkohols und 105 Thle. siedenden Chloroforms. In siedendem Alkohol von 80 Proc. ist es weit leichter löslich als in siedendem absolutem Alkohol. Die Lösungen des Theobromins zeigen neutrale Reaction und sind optisch inactiv.

Durch Kochen mit Salpetersäure wird das Theobromin unter Bildung von Monomethylparabansäure: $C^3H(CH^3)N^2O^3$, und Methylamin zersetzt. Letztere Säure, welche sich in farblosen, bei 148 bis 149° C. schmelzenden Krystallen abscheidet, wird in beträchtlicherer Menge bei der Oxydation des Theobromins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gebildet; als weitere Oxydationsproducte treten hierbei auf: Ammoniak, Methylamin und Kohlensäureanhydrid. Wird das Theobromin mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses des Oxydationsmittels erhitzt, so zersetzt es sich in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und Amalinsäure (s. Coffeïn). Rauchende Salzsäure spaltet das Theobromin in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin: $C^3H^7NO^2$ (s. S. 301), wenn sie damit sechs Stunden lang auf 240 bis 250° erhitzt wird. Die gleiche Zersetzung erleidet das Theobromin, wenn es anhaltend mit einer wässerigen Lösung von Barythydrat gekocht wird. Leitet man zu Theobromin, welches in Wasser suspendirt ist, so lange Chlor, bis keine Wärmeentwickelung mehr stattfindet, so scheiden sich bei genügender Concentration allmälig Krystalle von Monomethylparabansäure (s. oben) aus, während salzsaures Methylamin sich in der Lösung befindet. Dampft man 1 Thl. Theobromin mit etwa 100 Thln. Chlorwasser im Wasserbade rasch zur Trockne ein, so verbleibt ein rothbraun gefärbter Rückstand, welcher, mit Ammoniak in Berührung gebracht, eine schön purpurviolette Färbung annimmt. Diese, zur Erkennung des Theobromins dienende Reaction gelingt am besten, wenn die Chlorwasserlösung des Theobromins so rasch wie möglich, und zwar nicht unter 100° eingedampft, und der Rückstand nur mit sehr wenig Ammoniak in Berührung gebracht wird. Zu diesem Zwecke deckt man das Schälchen, in welchem sich obiger Verdampfungsrückstand be-

findet, mit einer Glasplatte zu, die man mit einem Tropfen starker Ammoniakflüssigkeit befeuchtet hat.

Wirkt chlorsaures Kalium und Salzsäure auf Theobromin ein, so wird Methylamin, Methylalloxan: $C^4H(CH^3)N^2O^4 + H^2O$, und Apotheobromin: $C^6H^5N^3O^5$, gebildet. Das Apotheobromin ist ein weisses, krystallinisches, bei 185° C. schmelzendes Pulver, welches in kaltem Wasser nur wenig löslich ist und beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwickelung zersetzt wird. Durch directes Zusammenbringen mit wasserfreiem Brom wird das Theobromin in Monobromtheobromin: $C^7H^7BrN^4O^2$, verwandelt. Letzteres bildet ein weisses, krystallinisches, gegen 310° C. schmelzendes Pulver, welches kaum in Wasser, leicht in heissem Eisessig und in verdünnter Kalilauge löslich ist.

Das Theobromin trägt gleichzeitig den Charakter einer schwachen Base und den einer schwachen Säure. Die Verbindungen mit Säuren sind zwar meist krystallisirbar, jedoch nur wenig beständig; schon durch Wasser, oder wenn die betreffende Säure eine flüchtige ist, durch Erhitzen auf 100° C. erleiden sie eine theilweise Zersetzung in Base und freie Säure.

Das salzsaure Theobromin: $C^7H^8N^4O^2, HCl + H^2O$, bereitet durch Auflösen des Theobromins in heisser, concentrirter Salzsäure, bildet farblose, rosettenartig gruppirte, nadelförmige Krystalle. Mit Platinchlorid und mit Goldchlorid verbindet sich das Theobrominchlorhydrat zu gut krystallisirenden Doppelsalzen: $(C^7H^8N^4O^2, HCl)^2 + PCl^4 + 4H^2O$ *) und $C^7H^8N^4O^2, HCl + AuCl^3$. Das bromwasserstoffsaure Theobromin: $C^7H^8N^4O^2, HBr + H^2O$, scheidet sich in durchsichtigen, farblosen, tafelförmigen Krystallen aus. Versetzt man eine Lösung des Theobromins in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitratlösung, so scheiden sich allmälig weisse, in Wasser schwer lösliche Nadeln der Verbindung $C^7H^8N^4O^2, HNO^3 + AgNO^3$ aus. Löst man dagegen das Theobromin in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und fügt alsdann Silbernitratlösung zu, so scheidet sich bei längerem Kochen weisses, krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Theobrominsilber: $C^7H^7AgN^4O^2 + 1\frac{1}{2}H^2O$, aus.

Das Theobromin und seine Salze haben bis jetzt keine arzneiliche Anwendung gefunden. Ueber die Bestimmung desselben im Cacao s. S. 1064.

Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O$ oder $C^5H(CH^3)^3N^4O^2 + H^2O$.

(C: 45,28; H: 4,72; N: 26,41; O: 15,09; H^2O: 8,50.)

Syn.: *Coffeïnum*, Caffeïn, Theïn, Guaranin, Methyltheobromin, Trimethylxanthin.

Geschichtliches. Das Coffeïn ist fast gleichzeitig von Runge (1820), von Robiquet (1821) und von Pelletier und Caventou (1821) im Kaffee entdeckt worden. Mulder (1837) und unabhängig davon Jobst (1838) wiesen die Identität des von Oudry (1827) und von Günther (1837) aus Thee dargestellten Theïns mit Coffeïn nach. Das von Martius (1825) aus der *Pasta Guarana* abgeschiedene Guaranin wurde im Jahre 1840 von Berthemot und Dechastelus als Coffeïn erkannt. Das Vorkommen des Coffeïns im Paraguaythee entdeckte Stenhouse (1843), das Vorkommen desselben in der Colanuss Attfield (1865).

*) Bisweilen scheidet es sich auch in Krystallen aus, die $5H^2O$ enthalten.

Die Ueberführung des Theobromins in Coffeïn lehrte Strecker im Jahre 1861. Die Zusammensetzung dieses Alkaloids ermittelten zuerst Liebig und Pfaff (1832).

Vorkommen. Die beträchtlichsten Mengen von Coffeïn (1 bis 5 Proc.) sind in der Guaranapaste, einer aus den zerquetschten Samen der *Paullinia sorbilis* in Südamerika geformten Masse, enthalten. In den Kaffeebohnen *), den Samen von *Coffea arabica*, kommt es bis zu 2 Proc. vor, jedoch ist es auch in dem Fruchtfleische, den Samendecken, sowie in den Blättern (bis 1,25 Proc.) des Kaffeebaumes enthalten. In den Theeblättern, den Blättern von *Thea chinensis* und *Th. Bohea* beträgt der Durchschnittsgehalt an Coffeïn 1,5 Proc.; einzelne Sorten (Perlthee, Himalayathee) enthalten jedoch 3 bis 4 Proc. Der Paraguaythee (Maté), die Blätter und Zweigspitzen von *Ilex paraguayensis* enthalten 0,5 bis 1 Proc., die sogenannten Cola- oder Gurunüsse, die Samen von *Cola acuminata* 2,1 Proc. Coffeïn. Auch im Trinidad-Cacao, in den Blättern von *Nux theïfera*, sowie in dem sogenannten Cap- oder Buschthee (von *Cyclopia genistoides*) scheint Coffeïn vorzukommen.

Darstellung. Zur Gewinnung des Coffeïns dient gewöhnlich der beim Sieben des Thees abfallende Staub, jedoch finden auch die Theeblätter selbst, sowie die Kaffeebohnen hierzu Verwendung. In den genannten Materialien kommt das Coffeïn, begleitet von Gerbsäure, vielleicht auch in Verbindung damit, vor. Um das Coffeïn hiervon zu trennen, extrahirt man die gepulverten Theeblätter oder Kaffeebohnen, letztere nach vorhergegangenem Rösten, vollständig mit kochendem Wasser, versetzt die colirten Auszüge mit Bleiessig im geringen Ueberschusse oder digerirt dieselben einige Zeit mit einer zur Bindung der Gerbsäure hinreichenden Menge von geschlämmter Bleiglätte, und entfernt alsdann aus der filtrirten Flüssigkeit das vorhandene Blei durch Schwefelwasser-

---

*) Bei dem Rösten erleiden die Kaffeebohnen qualitativ und quantitativ eine wesentliche Veränderung. Die hornartige Beschaffenheit derselben geht in Folge einer bedeutenden Volumvermehrung verloren, die Oberfläche nimmt durch den Austritt des in dem Innern enthaltenen Fettes einen gewissen Glanz an, der herbe, adstringirende Geschmack verschwindet und wird durch ein eigenartiges, auch durch den Geruch wahrzunehmendes Aroma ersetzt. Der Gewichtsverlust, welchen die Kaffeebohnen bei dem Rösten erleiden, beträgt 20 bis 25 Proc. Das hygroskopische Wasser entweicht hierbei fast vollständig, der vorhandene Zucker wird zum grössten Theile in Caramel verwandelt, ebenso erleiden die Cellulose, die Kaffeegerbsäure und auch das Fett mehr oder minder tief greifende Zersetzung. Die Röstproducte enthalten ausser Wasser, Kohlensäureanhydrid und Essigsäure 0,48 Proc. Palmitinsäure, 0,18 bis 0,28 Proc. Coffeïn, 0,04 bis 0,05 Caffeol, sowie geringe Mengen von Hydrochinon, Methylamin und Pyrrol.

Das Caffeol: $C^8H^{10}O^2$, welches im hohen Maasse das Aroma des Kaffees besitzt, ist ein farbloses, bei 195 bis 197° C. siedendes Oel. Bei der Oxydation liefert es Salicylsäure.

Die Durchschnittszusammensetzung des naturellen (a) und gerösteten (b) Kaffees ist in Procenten:

	Wasser	Asche	in Wasser lösliche Bestandtheile	Coffeïn	Fett	Zucker	Stickstoff
a.	10 bis 11	4,0	32 bis 35	1,0 bis 1,5	12,6	9 bis 11	2,0
b.	1,5 „ 3	4,8	25 „ 30	1,0 „ 1,5	13,6	0,5 „ 1	2,0

stoff. Nach dem Absetzen des Schwefelbleies verdampft man die filtrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volum und überlässt sie hierauf der Krystallisation. Die ausgeschiedene unreine Base ist nach Entfernung der Mutterlauge durch Umkrystallisation aus siedendem Wasser, oder aus kochendem Alkohol, Benzol oder Chloroform, mit oder ohne Anwendung von Thierkohle, zu reinigen. Aus den letzten wässerigen Mutterlaugen lässt sich das noch gelöste Coffeïn durch Eindampfen zum Syrup und Ausziehen des Verdampfungsrückstandes mit siedendem Benzol oder Chloroform abscheiden.

Die Darstellung des Coffeïns kann aus dem Thee oder Kaffee auch in der Weise bewirkt werden, dass man das gepulverte Material mit $^1/_4$ seines Gewichtes Aetzkalk, der zuvor durch Besprengen mit Wasser in pulveriges Hydrat verwandelt ist, mischt und diese Masse alsdann mit heissem Alkohol von 80 Proc. erschöpft. Die erzielten Auszüge werden hierauf durch Destillation von Alkohol befreit, der Destillationsrückstand mit heissem Wasser verdünnt, nach vollständiger Klärung durch Filtration von dem ausgeschiedenen Fette befreit und das klare Filtrat sodann zur Krystallisation eingedampft. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, zu pressen und aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas reiner Thierkohle umzukrystallisiren.

Um das Coffeïn künstlich darzustellen, erhitzt man Theobrominsilber: $C^7H^7AgN^4O^2$ (s. S. 1058), welches zuvor bei 150° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet ist, im zugeschmolzenen Rohre mit einer genau äquivalenten Menge von Jodmethyl 24 Stunden lang auf 100° C. und kocht schliesslich das Reactionsproduct mit starkem Alkohol aus:

$$C^7H^7AgN^4O^2 + CH^3J = C^7H^7(CH^3)N^4O^2 + AgJ.$$

Das Coffeïn kann auf Grund dieser Bildungsweise als Methyltheobromin, bezüglich, da das Theobromin als Dimethylxanthin: $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$ (s. S. 1057), anzusehen ist, auch als Trimethylxanthin: $C^5H(CH^3)^3N^4O^2$, aufgefasst werden.

Eigenschaften. Das Coffeïn scheidet sich aus seinen Lösungen in weissen, langen, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln aus, welche ein Molecül Krystallwasser enthalten. Beim Liegen an der Luft verliert es einen Theil seines Krystallwassergehaltes; bei 100° wird es wasserfrei. Es schmilzt bei 230,5° C., beginnt jedoch schon bei Temperaturen, die wenig über 100° C. liegen, in geringer Menge sich zu verflüchtigen und bereits bei 180° in farblosen Nadeln zu sublimiren. Es siedet bei 384° C. unter theilweiser Zersetzung. Sein Dampf ist ungefärbt. Bei 15° C. löst es sich in circa 80 Thln. Wasser zu einer wenig bitter schmeckenden, neutral reagirenden, optisch inactiven Flüssigkeit. In kochendem Wasser ist das Coffeïn sehr leicht (1 : 2) löslich; die heiss gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbreie. An Alkohol von 90 bis 91 Proc. erfordert es bei gewöhnlicher Temperatur etwa 50 Thle., an Aether von 0,725 specif. Gew. 540 Thle., an Chloroform 9 Thle. In absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther ist es nur wenig löslich.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen bei gewöhnlicher Temperatur das Coffeïn ohne Färbung auf. Kocht man das Coffeïn mit der drei- bis vierfachen Menge starker Salpetersäure, so wird es unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt; dampft man die hierbei resul-

tirende gelbe Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne ein, so verbleibt ein rothgelber Rückstand, welcher in Folge seines Gehaltes an Amalinsäure (s. unten) bei der Berührung mit Ammoniak eine schön purpurrothe Farbe annimmt. Wird das Coffeïn mit Salpetersäure so lange gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Verdampfen einen weissen, sich mit Ammoniak nicht mehr rothfärbenden Rückstand liefert, so scheidet sich aus der genügend concentrirten Lösung Cholestrophan: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$, aus; die Mutterlauge enthält die Nitrate des Ammoniums und Methylamins. In reichlicherer Menge wird das Cholestrophan neben Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und Methylamin gebildet, wenn das Coffeïn mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Oxydation unterworfen wird:

$$C^8H^{10}N^4O^2 + 3O + 2H^2O = C^3(CH^3)^2N^2O^3 + 2CO^2 + NH^3 + NH^2.CH^3.$$

Das Cholestrophan oder die Dimethylparabansäure: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$, bildet breite, farblose, silberglänzende, bei 145 bis 146° C. schmelzende Blätter, welche sich in 53,4 Thln. Wasser von 20° C., sehr leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether lösen. Schon bei 100° sublimirt das Cholestrophan ohne Zersetzung. Beim Erwärmen mit Aetzalkalien zerfällt es in Oxalsäure und in Dimethylharnstoff.

Wird Coffeïn sechs Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 240° C. erhitzt, so zerfällt es in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin: $C^3H^7NO^2$ (s. S. 301):

$$C^8H^{10}N^4O^2 + 6H^2O = 2CO^2 + NH^3 + 2NH^2.CH^3 + CH^2O^2 + C^3H^7NO^2.$$

Leitet man in einen auf 50° C. erwärmten dicken, wässerigen Brei von Coffeïn Chlorgas ein, so wird anfänglich Chlorcoffeïn: $C^8H^9ClN^4O^2$, später, neben Methylamin und Chlorcyan, Amalinsäure: $C^{12}H^{14}N^4O^8$, und endlich Cholestrophan: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$, gebildet. Dampft man die Lösung des Reactionsproductes ein, so scheidet sich zunächst die Amalinsäure, später das Chlorcoffeïn und schliesslich das Cholestrophan ab.

Die Amalinsäure oder das Tetramethylalloxantin: $C^{12}H^{14}N^4O^8$ oder $C^8(CH^3)^4N^4O^7 + H^2O$, durch Abdampfen der durch Einwirkung von Chlor auf Coffeïn gewonnenen Lösung, Auskochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Umkrystallisiren des Ungelösten aus siedendem Wasser dargestellt, bildet farblose, an der Luft sich leicht rothfärbende Krystalle, welche schwer löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol sind. Bei Berührung mit Ammoniak nimmt die Amalinsäure eine purpurrothe, beim Befeuchten mit ätzenden Alkalien eine blaue Farbe an. Mit Eisenoxydulsalz und ätzenden Alkalien färbt sie sich indigblau. Sie färbt, ähnlich wie das Alloxantin (s. S. 587), die Haut roth. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser wird die Amalinsäure in Kohlensäureanhydrid und Dimethyloxamid: $C^2O^2(NH.CH^3)^2$, verwandelt.

Auf der Bildung von Amalinsäure beruht auch die folgende, zur Erkennung des Coffeïns gewöhnlich verwendete Reaction: Coffeïn mit etwa der zehnfachen Menge officinellen Chlorwassers übergossen und damit derartig im Wasserbade erwärmt, dass die Flüssigkeit allmälig verdunstet, hinterlässt einen rothbraunen Rückstand, welcher bei Berüh-

rung mit wenig Ammoniak (vergl. S. 1057) eine schön purpurviolette Färbung annimmt.

Fügt man bei 50° C. zu mit Salzsäure versetztem Coffeïn (5 g) allmälig soviel Kaliumchlorat (1,9 g), dass die Menge des wirksamen Chlors 2 Atomen Sauerstoff äquivalent ist, so wird Dimethylalloxan: $C^4(CH^3)^2N^2O^4 + 2H^2O$, und Apocoffeïn: $C^7H^7N^3O^5$, gebildet.

Das Dimethylalloxan: $C^4(CH^3)^2N^2O^4 + 2H^2O$, krystallisirt in farblosen, verwitternden Tafeln, welche leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und in Aether sind. Seine Lösung färbt die Haut, ebenso Holz und Leinwand roth. Mit Eisenoxydulsulfat und wenig Ammoniak liefert es eine indigblaue Färbung. Schon bei 100° C. wird es unter Braunfärbung zersetzt.

Das Apocoffeïn: $C^7H^7N^3O^5$, bildet prismatische, bei 147 bis 148° C. schmelzende Krystalle, welche leicht in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform löslich sind. Beim Kochen mit Wasser geht es unter Abspaltung von Kohlensäure in das leicht lösliche Hypocoffeïn: $C^6H^7N^3O^3$, über, eine schwache Säure, welche sich in farblosen, bei 181° C. schmelzenden Krystallen abscheidet; durch längeres Kochen ihrer Lösung wird sie in Caffursäure: $C^6H^9N^3O^4$, verwandelt. Letztere Verbindung bildet farblose, bei 210 bis 220° C. schmelzende tafelförmige Krystalle, die durch Kochen mit Bleiessig in Mesoxalsäure: $C^3H^4O^6$, Methylamin: $NH^2.CH^3$, und Methylharnstoff: $C^2H^6N^2O$, gespalten werden.

Wird Coffeïn (10 g) mit trocknem Brom (50 g) zusammengebracht, so entsteht zunächst ein Additionsproduct $C^8H^{10}N^4O^2Br^2$. Destillirt man nach 12stündiger Einwirkung das überschüssige Brom ab und erhitzt den Rückstand allmälig auf 150° C., so resultirt Monobromcoffeïn: $C^8H^9BrN^4O^2$, als eine weisse, krystallinische, bei 206° C. schmelzende Masse, welche schwer löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in heisser Essigsäure und Salzsäure ist. Setzt man eine mit Jodwasserstoffsäure stark angesäuerte Lösung von Coffeïn in verdünntem Alkohol einige Zeit lang der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so scheiden sich allmälig grüne, metallisch glänzende Prismen von jodwasserstoffsaurem Jodcoffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2J^2, HJ + 1^1/_2 H^2O$, aus. Jodmethyl führt das Coffeïn in das gut krystallisirende Coffeïnmethyljodid: $C^8H^{10}N^4O^2.CH^3J + H^2O$, über, wenn es mit der entwässerten Base einige Stunden auf 130° C. erhitzt wird. Kocht man das Coffeïn längere Zeit mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat, so scheidet sich Baryumcarbonat aus und wird Coffeïdin, $C^7H^{12}N^4O$, welches in Lösung bleibt, gebildet:

$$C^8H^{10}N^4O^2 + Ba(OH)^2 = BaCO^3 + C^7H^{12}N^4O.$$

Nach Entfernung des überschüssigen Baryts mittelst verdünnter Schwefelsäure scheidet sich bei genügender Concentration, besonders auf Zusatz von Alkohol, das Sulfat der neuen Base: $C^7H^{12}N^4O, H^2SO^4$, in farblosen, nadelförmigen Krystallen aus. Aus der concentrirten wässerigen Lösung des Coffeïdinsulfats wird durch festes Aetzkali das freie Coffeïdin nur zum Theil, und zwar in öligen Tropfen ausgeschieden; ein

anderer Theil davon verbleibt in der wässerigen Lösung, der er durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden kann.

Das Coffeïdin: $C^7H^{12}N^4O$, bildet anfänglich eine ölige, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche jedoch allmälig zu einer seideglänzenden, strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Aether. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen, die zum Theil gut krystallisiren. Wird es anhaltend mit Barythydratlösung gekocht, so wird es schliesslich vollständig in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin (s. S. 301) zerlegt.

Beim Erhitzen mit Aetzkali in alkoholischer Lösung wird das Coffeïn ebenfalls in Coffeïdin verwandelt, wird es dagegen mit Aetzkali geschmolzen oder mit Natronkalk erhitzt, so findet unter Entwickelung von Ammoniak und Methylamin tiefer greifende Zersetzung statt. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird das Coffeïn in verdünnter, angesäuerter Lösung (1 : 1000) nur durch Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure (namentlich bei Gegenwart von freier Schwefelsäure), Gerbsäure, Wismuthjodid-Jodkalium und Jod-Jodkalium gefällt. Quecksilberjodid-Jodkalium, Platinchlorid und Goldchlorid bewirken nur in concentrirter Coffeïnlösung eine Fällung. Chloroform, Benzol und Amylalkohol nehmen das Coffeïn aus saurer Lösung vollständig auf, wenn sie wiederholt damit geschüttelt werden, während es durch Petroleumäther weder der sauren noch der alkalischen Lösung entzogen wird.

Anwendung. Das Coffeïn findet wegen seiner anregenden und belebenden Wirkung, die es auf das Nervensystem ausübt, arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Coffeïns ergiebt sich zunächst durch das Aeussere — es bilde lange, weisse, seidenglänzende, verfilzte Nadeln — und durch die vollständige Flüchtigkeit. In der zehnfachen Menge kochenden Wassers löse es sich zu einer klaren, farblosen, neutral reagirenden Flüssigkeit auf, die auch auf Zusatz von Ammoniak keine Färbung erleidet. Beim Durchfeuchten mit concentrirter Schwefelsäure und mit concentrirter Salpetersäure erleide es keine Färbung: fremde Alkaloide, Salicin, Zucker etc.

Zur quantitativen Bestimmung des Coffeïns im Kaffee und im Thee mische man in einer Porcellanschale eine gewogene Menge (10 bis 15 g) des fein gepulverten Untersuchungsmateriales mit dem halben Gewichte Aetzkalk, welcher durch Besprengen mit Wasser zuvor in pulveriges Hydrat verwandelt ist, durchfeuchte das Gemisch mit Wasser und trockne es dann von Neuem im Wasserbade aus. Die fein zerriebene Masse werde hierauf in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit Chloroform auf dem Wasserbade extrahirt und die erzielte Lösung noch warm durch ein Filter, welches sich in einem gut bedeckten Trichter befindet, in eine Retorte oder einen Kolben abfiltrirt. Nachdem der Rückstand noch zweimal in der gleichen Weise mit Chloroform extrahirt ist, befreie man die mit einander gemischten Auszüge durch Destillation vollständig von Chloroform, übergiesse den Destillationsrückstand mit der zehnfachen Menge kochenden Wassers, erwärme so lange, bis sich Fett und Harz vollständig abgeschieden haben, filtrire alsdann die klare, nahezu farblose, wässerige Lösung durch ein kleines, zuvor angefeuchtetes Filter, wasche das zurückbleibende Fett oder Harz sowie das Filter mit

wenig heissem Wasser nach und verdunste schliesslich die Lösung in einem leichten, genau gewogenen Schälchen. Der aus nahezu reinem Coffeïn bestehende Verdunstungsrückstand ist endlich bei 100° C. bis zum constanten Gewichte zu trocknen und nach dem Erkalten zu wägen.

Der zur Coffeïnbestimmung zu verwendende Thee ist zuvor bei 100° C. zu trocknen, die in demselben ermittelte Coffeïnmenge daher unter Berücksichtigung der in dem ursprünglichen Untersuchungsmateriale enthaltenen Feuchtigkeitsmenge noch auf ursprüngliche, lufttrockne Substanz zu berechnen. Der gebrannte Kaffee kann nach dem Zerreiben direct im lufttrocknen Zustande zur Coffeïnbestimmung verwendet werden, wogegen die naturellen Kaffeebohnen behufs sorgfältiger Zerkleinerung zuvor schwach zu rösten sind. Der Röstverlust ist bei der Berechnung des ermittelten Coffeïngehaltes auf das naturelle, ursprüngliche Material naturgemäss mit zu berücksichtigen.

Zum qualitativen Nachweise des Coffeïns dient sein Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak (s. oben).

Die Bestimmung des Theobromins in der Cacaomasse*), bezüglich in der Chocolade geschieht in der gleichen Weise wie die des Coffeïns im Thee oder im Kaffee; am geeignetsten findet hierzu der Rückstand Verwendung, welcher nach der Bestimmung des Fettgehaltes durch Extrahiren mittelst Petroleumäther (vergl. S. 491) verbleibt. Um jedoch das Theobromin vollständig in Lösung überzuführen, ist einestheils die Menge des zur Extraction verwendeten Chloroforms nicht zu klein (etwa fünffache Menge) zu bemessen und anderentheils der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende

---

*) Die Durchschnittszusammensetzung der Cacaomasse ist in Procenten, Wasser: 3,6; Fett 48 bis 50; stickstoffhaltige Substanz 13,5; Theobromin 1,6; in Zucker, durch Kochen mit verdünnter Säure überführbare Stoffe (s. S. 618), auf Stärke berechnet: 13,2; stickstofffreie Stoffe 13,2; Holzfaser 8,7; Asche 3,5 Proc.

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht durch Austrocknen einer genau abgewogenen Menge Cacaomasse (etwa 5 g), der man zur Auflockerung das doppelte Gewicht Sand zusetzen kann, bei 70 bis 80° C. Ueber die Bestimmung des Fettgehaltes, zu welcher auch die zur Wasserbestimmung verwendete Probe dienen kann, s. S. 491, über die der Holzfaser S. 609.

Bei der Untersuchung der Chocolade pflegen gewöhnlich Bestimmungen des Gehalts an Wasser, Fett, Zucker, fettfreier Cacaomasse und an Asche, sowie eine qualitative Prüfung des Fetts auf seine Reinheit und eine mikroskopische Untersuchung der entfetteten Cacaomasse vorgenommen zu werden. Zur Bestimmung des Zuckergehaltes kocht man die entfettete, fein zerriebene Chocolade wiederholt mit Alkohol von 50 Proc. aus, verdampft die filtrirten Auszüge in einem gewogenen Schälchen zur Trockne und wägt den gewöhnlich etwas rothbraun gefärbten Rückstand, nachdem er zuvor noch bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet war. Die von Fett und von Zucker befreite Masse wird alsdann ebenfalls getrocknet, gewogen und als fettfreie Cacaomasse in Rechnung gebracht. Bei sorgfältiger Arbeit müssen sich die für den Gehalt an Wasser, Fett, Zucker und Cacaomasse ermittelten Procentzahlen zu 100 Gewichtstheilen ergänzen. Da reine Cacaomasse im Durchschnitt nahezu 50 Proc. Fett enthält, so muss bei reiner, normaler Chocolade der Fettgehalt nahezu gleich sein der ermittelten Menge an fettfreier Cacaomasse, bezüglich dem halben Gewichte von Chocolade minus Zuckergehalt. Zur Aschenbestimmung dient die von Fett und Zucker befreite Cacaomasse; die Aschenmenge übersteige 2 Proc. nicht. Zusätze von Mehl, Cichorien, Eicheln, Cacaoschalen etc. sind unter Benutzung von Vergleichsobjecten durch eine mikroskopische Prüfung der fett- und zuckerfreien Cacaomasse nachzuweisen. Die Cacaoschalen kennzeichnen sich durch die korkzieherartigen Spiralgefässe, welche sich in grosser Anzahl in den Geweben finden.

Rückstand in Anbetracht der Schwerlöslichkeit des Theobromins mit etwa der 150fachen Menge Wasser auszukochen.

Salze des Coffeïns.

Das Coffeïn verbindet sich mit stärkeren Säuren zu wohl charakterisirten, meist gut krystallisirenden, sauer reagirenden Salzen. Die Beständigkeit derselben ist jedoch nur eine geringe; schon beim Zusammenbringen mit Wasser oder mit Alkohol findet eine theilweise, bisweilen auch vollständige Zersetzung in Säure und Basis statt. Die gleiche Veränderung erleiden die Salze flüchtiger Säuren beim Erhitzen auf 100° C. Zur Darstellung dieser Verbindungen löst man das Coffeïn unter Anwendung von mässiger Wärme in den betreffenden concentrirten Säuren auf und überlässt die erzielten Lösungen dann der Krystallisation. Meist scheiden sich die gebildeten Salze schon beim Abkühlen ihrer Lösungen in Krystallen aus, wenn nicht, so tritt die Krystallisation ein bei der Aufbewahrung der Lösungen über Chlorcalcium und Aetzkalk. Aus den Lösungen in verdünnten Säuren scheidet sich das Coffeïn unverändert wieder aus.

Salzsaures Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2, HCl + 2H^2O$, bildet farblose, durchsichtige, wohlausgebildete, prismatische Krystalle, welche schon beim Aufbewahren an der Luft in Folge einer theilweisen Zersetzung trübe und undurchsichtig werden. Bei 100° C. findet vollständige Zersetzung statt; der verbleibende Rückstand besteht somit aus reinem Coffeïn. Mit Goldchlorid verbindet es sich zu dem in Wasser ziemlich schwer löslichen Doppelsalze $C^8H^{10}N^4O^2, HCl + AuCl^3 + 2H^2O$, welches sich beim Erkalten heiss gemischter verdünnter Lösungen von Coffeïn und Goldchlorid in verdünnter Salzsäure in glänzenden, gelben Nadeln oder Blättchen abscheidet. Das Platindoppelsalz, $(C^8H^{10}N^4O^2, HCl)^2 + PtCl^4$, bildet kleine, nadelförmige, häufig zu Warzen gruppirte Krystalle.

Bromwasserstoffsaures Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2, HBr + 2H^2O$, scheidet sich in farblosen, durchsichtigen Krystallen aus, welche etwas luftbeständiger sind, als die des Hydrochlorats. Aus der Lösung des Coffeïns in sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure scheidet sich beim Stehen derselben über Aetzkalk ein saures, wenig beständiges Salz aus.

Schwefelsaures Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2, H^2SO^4$, scheidet sich aus heisser alkoholischer Coffeïnlösung (1 : 10), die mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt ist, beim Erkalten allmälig in farblosen, zu Rosetten gruppirten, durchsichtigen Nadeln ab, welche bei längerer Aufbewahrung undurchsichtig werden.

Essigsaures Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2, 2C^2H^4O^2$, scheidet sich aus der Lösung des Coffeïns in heissem Eisessig beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln aus, die beim Liegen an der Luft ihren Gehalt an Essigsäure rasch verlieren. Valeriansaures Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2, C^5H^{10}O^2$, bereitet durch Lösen von Coffeïn in heisser reiner Valeriansäure, bildet feine, weisse, nach Valeriansäure riechende Nadeln, welche beim Liegen an der Luft, sowie bei Berührung mit Wasser, Alkohol und Aether zersetzt werden. Das *Coffeïnum valerianicum* des Handels besteht gewöhnlich nur aus reinem, etwas nach Vale-

riansäure riechendem Coffeïn. Auch das salicylsaure und citronensaure Coffeïn des Handels ist nur ein Gemenge von Coffeïn mit den betreffenden Säuren.

Mit Silbernitrat ($C^8H^{10}N^4O^2$, $AgNO^3$) und mit Quecksilberchlorid ($C^8H^{10}N^4O^2$, $HgCl^2$) verbindet sich das Coffeïn zu krystallisirbaren Doppelsalzen. Dieselben werden gebildet beim Vermischen der wässerigen Lösung des Coffeïns mit der des Silbernitrats, bezüglich des Quecksilberchlorids. Aehnliche Verbindungen liefert es auch mit Quecksilberbromid und Quecksilbercyanid, $C^8H^{10}N^4O^2$, $HgBr^2$ und $C^8H^{10}N^4O^2$, $Hg(CN)^2$.

Gelsemin: $C^{11}H^{19}NO^2$.
Gelsemininum, Gelseminin.

Das Gelsemin ist vielleicht der wirksame Bestandtheil der aus der Wurzel des wilden Jasmins, *Gelsemium sempervirens*, dargestellten, besonders in Nord-Amerika arzneilich angewendeten Präparate, des *Extractum Gelsemii fluidum*, der *Tinctura Gelsemii* und des rohen, harzartigen Gelsemins. Das *Extractum fluidum* ist ein concentrirter spirituöser Auszug der Wurzel, das harzartige Gelsemin (*Resinoïdium Gelsemii*) ein dem Podophyllin (s. S. 881) entsprechendes Harz. Die sogenannte Gelseminsäure ist nach Robbins identisch mit dem Aesculin: $C^{15}H^{16}O^9 + 1\frac{1}{2}H^2O$.

Zur Darstellung des Gelsemins erschöpft man die Gelseminumwurzel mit 50 procentigem Alkohol, concentrirt die erhaltenen Auszüge und versetzt die von dem ausgeschiedenen Harze getrennte Flüssigkeit mit soviel Bleiessig, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Die von dem Bleiniederschlage abfiltrirte, durch Schwefelwasserstoff von dem Bleiüberschusse befreite, saure Flüssigkeit wird alsdann zunächst mit Aether zur Entfernung des Aesculins ausgeschüttelt, hierauf mit Kalilauge alkalisch gemacht und von Neuem mit Aether geschüttelt. Bei der freiwilligen Verdunstung des letzteren Aetherauszuges bleibt das Gelsemin als eine farblose, harzartige Masse zurück. Zerrieben, bildet dasselbe ein weisses, amorphes, alkalisch reagirendes, giftig wirkendes Pulver von stark bitterem Geschmacke. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich aber in Alkohol, Aether und Chloroform. Es schmilzt unter 100° C. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grünlich-gelber Farbe, die auf Zusatz von Kaliumdichromat in Roth, Violett und endlich in Bläulichgrün übergeht. Ceroxyduloxyd (Ce^3O^4) ruft unter den gleichen Bedingungen eine kirschrothe Färbung hervor. Die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagentien ruft in der Lösung des Gelsemins Fällungen hervor. Die Salze desselben sind amorph.

Ratanhin: $C^{10}H^{13}NO^3$, findet sich in dem amerikanischen Ratanhiaextract, dem wässerigen Extracte der frischen Wurzeln von *Krameria triandra*. Zur Darstellung desselben fällt man die wässerige Lösung des Extractes mit Bleiessig, verdunstet das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat auf ein kleines Volum und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser. Das Ratanhin bildet weisse, aus feinen Nadeln bestehende Krystalldrusen, die sich in 125 Thln. kochendem, viel weniger reichlich in kaltem Wasser lösen. In Alkohol ist es kaum löslich, in Aether gänzlich unlöslich. Das Ratanhin zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Tyrosin (s. S. 755); seiner chemischen Natur nach scheint es ebenfalls eine Amidosäure zu sein. Mit Mineralsäuren und mit starken Basen verbindet es sich daher zu krystallisirbaren Verbindungen. Mit dem Ratanhin scheint das Angelin der *Fereira spectabilis* (s. S. 983) identisch zu sein.

Lycopodin: $C^{32}H^{52}N^2O^3$, ist in dem Kraute von *Lycopodium complanatum* enthalten. Zu seiner Darstellung wird das trockne Kraut mit 90 procentigem Alkohol ausgekocht, der Auszug durch Destilliren von Alkohol befreit, der Rückstand mit lauwarmem Wasser ausgezogen, diese wässerige Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, eingedampft, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestilliren der ätherischen Lösung verbleibt, wird in das salzsaure Salz verwandelt, dieses durch Umkrystallisation gereinigt und aus seiner concentrirten wässerigen Lösung die freie Base durch Zusatz von Natronlauge und festem Kalihydrat abgeschieden. Die Base scheidet sich hierbei zunächst als harzartige Masse aus, die sich jedoch beim ruhigen Stehen in farblose, monokline, bei 114 bis 115° C. schmelzende Prismen verwandelt. Das Lycopodin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Amylalkohol. Es schmeckt rein bitter. Sein Chlorhydrat: $C^{32}H^{52}N^2O^3, 2\,HCl + H^2O$, und sein Golddoppelsalz: $C^{32}H^{52}N^2O^3, 2\,HCl + 2\,AuCl^3 + H^2O$, sind krystallisirbar.

Muscarin: $C^5H^{11}NO^2 + H^2O$, findet sich neben Neurin (Amanitin, s. S. 489) in dem Fliegenpilze, *Agaricus muscarius*. Zur Darstellung desselben extrahirt man bei mässiger Temperatur getrocknete und gepulverte Fliegenpilze wiederholt mit starkem Alkohol, nimmt den Verdunstungsrückstand dieser Auszüge mit Wasser auf, filtrirt die Lösung zur Entfernung des Fettes und versetzt sie alsdann mit Bleiessig und Ammoniak im geringen Ueberschusse. Nach dem Abfiltriren des Bleiniederschlags und Entfernen des Bleiüberschusses aus dem Filtrate durch verdünnte Schwefelsäure wird das Muscarin durch Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung vollständig ausgefällt, der entstandene Niederschlag, nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Die zur Fällung dienende Lösung des Quecksilberjodid-Jodkaliums darf kein überschüssiges Jodkalium enthalten, da dieses die Fällung verhindert. Um das Muscarin, welches sich noch in dem Filtrate des durch obiges Fällungsmittel erzeugten Niederschlages befindet, abzuscheiden, versetzt man dasselbe mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, fällt nach dem Filtriren das Jod durch Bleiessig, den Ueberschuss von Blei durch Schwefelsäure aus, dampft die Flüssigkeit ein und fällt aufs Neue mit Quecksilberjodid-Jodkalium. Die auf diese Weise erhaltenen Alkaloidniederschläge werden hierauf mit einem gleichen Volumen feuchten Barythydrats gemengt, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Zu dem Filtrate vom ausgeschiedenen Quecksilbersulfid fügt man alsdann nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs überschüssiges Silbersulfat und Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction. Um das Muscarin, welches sich jetzt als Sulfat neben Silbersulfat in dem Filtrate befindet, zu isoliren, versetzt man letzteres mit Barytwasser im geringen Ueberschusse, verdunstet die filtrirte Flüssigkeit im Vacuum, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und verdunstet die erzielte Lösung von Neuem in der gleichen Weise.

Das Muscarin ist ein farb-, geruch- und geschmackloser, stark alkalisch reagirender Syrup, der beim Stehen über Schwefelsäure allmälig krystallinisch wird, an der Luft jedoch rasch wieder zerfliesst. Es ist in Wasser und in Alkohol in jedem Verhältnisse, sehr wenig in Chloroform, gar nicht in Aether löslich. Das Muscarin ist eine starke, äusserst giftig wirkende Base. Wird sie im festen Zustande erhitzt, so schmilzt sie zunächst, alsdann bräunt sie sich gegen 80° C., wird über 100° C. wieder fest, um bei höherer Temperatur sich unter Entwickelung eines schwachen, tabakähnlichen Geruches zu zersetzen.

Beim Erhitzen mit feuchtem Aetzkali oder mit Bleioxyd entwickelt sie Trimethylamin. Das Muscarin ist als das Oxydationsproduct des Neurins aufzufassen, aus dem es durch Einwirkung von sehr starker Salpetersäure dargestellt werden kann (vergl. S. 490). Umgekehrt lässt sich Muscarin durch Reduction wieder in Neurin verwandeln.

In dem *Agaricus atrotomentosus* sind neben einem chinonartigen, in dunkelbraunen Blättchen krystallisirenden Körper: $C^{11}H^6O^2(OH)^2$, ebenfalls Alkaloide vorhanden, die jedoch bisher nicht näher untersucht sind. Das Gleiche gilt von den Basen des *Agaricus bulbosus* und des *A. integer.*

Alkaloide des Mutterkorns.

Das officinelle Mutterkorn, *Secale cornutum*, ist der Pilz *Claviceps purpurea* in demjenigen Entwickelungsstadium, welches seinen Ruhezustand darstellt. Diese Entwickelungsstufe, das Sclerotium jener Pilzart, findet sich vorzugsweise in den Aehren des Roggens, sie kommt jedoch auch vor an vielen anderen Gramineen und einigen Cyperaceen. Obschon die Bestandtheile des Mutterkorns wiederholt den Gegenstand eingehender Untersuchungen gebildet haben, so ist doch die Kenntniss derselben immer noch eine sehr lückenhafte und unsichere. An Alkaloiden sollen in demselben vorkommen das Ergotin, das Ecbolin, das Ergotinin und das Pikrosclerotin.

Die von Wenzell als Ergotin*) und Ecbolin bezeichneten Basen scheinen ein und derselbe Körper, nur in grösserer oder geringerer Reinheit, zu sein. Beide Körper sind amorphe, braune, schwach bitter schmeckende, alkalisch reagirende Massen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Chloroform unlöslich sind. Auch die Salze dieser Basen sind nur im amorphen Zustande bekannt.

Zur Darstellung jener an Ergotsäure (?) gebundenen Alkaloide soll nach Wenzell der kalt bereitete wässerige Auszug des Mutterkorns mit Bleizuckerlösung ausgefällt, die filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entbleit und nach genügendem Eindampfen zur Abscheidung des Ecbolins mit gepulvertem Quecksilberchlorid versetzt werden. Das in Lösung verbleibende Ergotin soll nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff alsdann mittelst Phosphomolybdänsäurelösung abgeschieden werden.

Das Ergotinin: $C^{35}H^{40}N^4O^6$(?), wird nach Tanret in folgender Weise dargestellt: Fein gepulvertes Mutterkorn wird mit Alkohol von 95 Proc. erschöpft, der Auszug mit Aetznatron stark alkalisch gemacht, durch Destillation von Alkohol befreit und der Rückstand mit viel Aether geschüttelt. Der

---

*) Das Ergotin Wenzell's ist nicht zu verwechseln mit den als Ergotin von Wiggers, Ergotin von Bonjean, Ergotin von Wernich etc. bezeichneten Extracten des Mutterkorns, welche ausser den Alkaloiden noch grössere Mengen von anderen Substanzen enthalten. Das *Extractum secalis cornuti Ph. germ. Ed. II.* wird bereitet durch zweimal sechsstündiges Maceriren von 6 Thln. gepulverten Mutterkorns mit je 20 Thln. kalten Wassers, Eindampfen der colirten Auszüge auf 5 Thle. und Mischen des Rückstandes mit 5 Thln. Alkohol von 90 Proc. Nach dreitägigem Stehen unter zeitweiligem Umschütteln ist die Flüssigkeit zu filtriren und zu einem dicken Extracte einzudampfen. Letzteres werde hierauf mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol von 90 Proc. angerührt, die nach kurzem Stehen über dem Extracte abgeschiedene Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand in gleicher Weise nochmals behandelt und endlich durch Eindampfen in ein dickes Extract verwandelt.

ätherische Auszug wird sodann zur Entfernung gelöster Seife mit Wasser ausgeschüttelt, die stark gefärbte wässerige Schicht hierauf entfernt und das in dem Aether gelöst gebliebene Alkaloid durch Schütteln mit Citronensäurelösung in Citrat verwandelt. Letzteres wird mit Aether gewaschen, mittelst Kaliumcarbonat bei Gegenwart von Aether zersetzt, die ätherische Lösung des Alkaloids durch Thierkohle entfärbt, der Aether soweit abdestillirt, bis eine Trübung eintritt, und endlich die verbleibende Flüssigkeit in einem verschliessbaren Gefässe zur Krystallisation bei Seite gestellt. Nach 24stündigem Stehen hat sich das Ergotinin in Krystallen ausgeschieden, deren Menge durch weiteres Verdunsten des Aethers sich noch vermehrt. Bei der schliesslichen Destillation zur Trockne hinterbleibt ein gelblicher, schwammiger Rückstand von amorphem Ergotinin. Die Ausbeute an krystallisirtem Ergotinin beträgt 0,12 Proc.

Das Ergotinin bildet farblose, nadelförmige, schwach alkalisch reagirende Krystalle, welche kaum in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Chloroform löslich sind. Die Lösungen desselben fluoresciren und färben sich an der Luft bald grün und roth. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zunächst roth, dann violett und endlich blau gefärbt. Letztere Reaction gelingt besonders gut bei Gegenwart von etwas Aether und bei Anwendung von Schwefelsäure, die mit $^1/_7$ Wasser verdünnt ist. Die Salze des Ergotinins besitzen nur eine geringe Krystallisationsfähigkeit; das Sulfat und Lactat sind krystallinisch. Bei der Destillation mit Aetzalkalien entwickelt es Methylamin. Seine Lösungen werden durch Kaliumquecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Gerbsäure, Goldchlorid, Platinchlorid und Bromwasser gefällt.

Das Pikrosclerotin ist bis jetzt kaum studirt worden, dasselbe gilt von einem weiteren Alkaloide, welches sich ebenfalls im Mutterkorne finden soll.

Ausser obigen Alkaloiden enthält das Mutterkorn nach Dragendorff noch eine Reihe eigenthümlicher, meist jedoch nur sehr wenig charakterisirter Bestandtheile, welchen zum Theil die physiologische Wirkung dieser Drogue zukommen soll:

Sclerotinsäure, das besonders Wirksame (?) des Mutterkorns (2 bis 4 Proc.), wird erhalten, indem man die gepulverte Drogue in der Wärme mit Wasser erschöpft, die erzielten Auszüge bei Luftverdünnung zur Syrupsconsistenz eindampft und sie dann mit einem gleichen Volum Alkohol von 95 Proc. versetzt. Nach dem Abfiltriren von ausgeschiedenem Fett, Scleromucin und Salzen versetzt man die Flüssigkeit mit soviel starkem Alkohol, als durch weiteren Zusatz noch von der an Kalium, Natrium, Calcium etc. gebundenen Sclerotinsäure gefällt wird. Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag gesammelt, mit starkem Alkohol gewaschen, in Alkohol von 40 Proc., dem 5 bis 6 Proc. Salzsäure zugesetzt sind, wieder gelöst und von Neuem mit absolutem Alkohol gefällt. Durch nochmalige Wiederholung letzterer Operation kann die Sclerotinsäure noch weiter gereinigt und von anorganischen Bestandtheilen befreit werden. In geringerer Menge, jedoch in grösserer Reinheit wird die Sclerotinsäure erhalten, wenn man das Mutterkornpulver zunächst mit Aether, dann mit Alkohol von 85 Proc. extrahirt und darauf den Rückstand mit wenig kaltem Wasser durch Deplacement erschöpft. Letzterer Auszug wird alsdann durch absoluten Alkohol gefällt und der Niederschlag, wie oben erörtert ist, gereinigt.

Die Sclerotinsäure ist eine amorphe, gelbbraune, geruch- und geschmacklose, schwach sauer reagirende, hygroskopische Masse, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich ist. Sie reducirt alkalische Kupferlösung nur langsam, sie ist daher kein Glycosid. Durch Phosphomolybdänsäure und durch Gerbsäure wird sie gefällt.

Scleromucin wird eine amorphe, schleimige Substanz genannt, welche aus den wässerigen Mutterkornauszügen schon durch schwachen Alkohol gefällt wird.

Sclererythrin, den Farbstoff der dünnen äussersten Schicht des Mutterkorns, stellt man dar, indem man das frische Pulver mit Aether extrahirt, den Rückstand mit weinsäurehaltigem Wasser durchfeuchtet, austrocknet und mit Alkohol von 95 Proc. auszieht. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibende Rückstand wird mit Aether extrahirt und aus demselben das Sclererythrin durch Petroleumäther gefällt. Es ist ein rothes, amorphes, sublimirbares Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol und in Eisessig ist. Von Ammoniak und verdünnten Aetzalkalien wird es mit rothvioletter Farbe gelöst, durch Kalk- und Barytwasser blauviolett gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelvioletter Farbe. Das Sclererythrin steht vielleicht in naher Beziehung zum Purpurin (s. S. 791).

Fuscosclerotinsäure ist neben Sclererythrin in der alkoholischen Lösung des rohen Sclererythrins (s. oben) enthalten. Zur Trennung beider Verbindungen wird die alkoholische Lösung mit überschüssigem Kalkwasser versetzt; das Calciumsalz des Sclererythrins scheidet sich aus, während das der Fuscosclerotinsäure in Lösung bleibt. Letztere wird alsdann verdunstet, das zurückbleibende Calciumsalz durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und die Fuscosclerotinsäure mit Aether ausgeschüttelt. Die Fuscosclerotinsäure ist eine stickstofffreie, wenig gefärbte, krystallinische Masse.

Sclerojodin ist ein dunkel blauschwarzes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure und in verdünnten Aetzalkalien mit violetter Farbe löst. Dasselbe wird dem bei der Darstellung des Sclererythrins verbleibenden Mutterkornrückstande durch Kalilauge entzogen und aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt.

Sclerokrystallin: $C^7H^7O^3$, und Scleroxanthin: $C^7H^7O^3$, sind zwei krystallisirbare Körper, welche im Rückstande von der Sclererythrindarstellung enthalten sind. Kocht man denselben mit Aether aus, so scheidet sich beim Erkalten Sclerokrystallin in haarförmigen Krystallen aus. Die Mutterlauge davon enthält das in derben, gelben Krystallen sich abscheidende Scleroxanthin. Die alkoholische Lösung beider Körper wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Ausser den im Vorstehenden namhaft gemachten Bestandtheilen enthält das Mutterkorn noch 30 bis 35 Proc. eines fetten, aus den Glyceriden der Palmitin- und Oelsäure bestehenden Oeles, 0,1 Proc. Mycose (s. S. 661), geringe Mengen von Schleim, Harz, Leucin (s. S. 318), Milchsäure, Cholesterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$, Mannit, Methylamin-, Trimethylamin- und Ammoniaksalzen, sowie 2 bis 4 Proc. Aschenbestandtheile.

Zum Nachweise des Mutterkorns im Mehle bedient man sich des Verhaltens, welches der in der Schale des Mutterkorns enthaltene rothe Farbstoff, das Sclererythrin, gegen ätzende Alkalien, Alkalicarbonate etc. zeigt. Zu diesem Zwecke digerirt man 10 g des zu prüfenden Mehles einige Stunden mit 20 bis 30 g Alkohol, welcher mit 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) angesäuert ist, presst alsdann die Masse aus, wäscht den Rückstand mit Alkohol nach und verdunstet die filtrirten Auszüge bei mässiger Wärme. Aus dem verbleibenden Rückstande extrahirt man hierauf den Farbstoff mit etwa 10 ccm Aether und schüttelt die klare Lösung mit fünf Tropfen einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Natriumbicarbonat. Bei Gegenwart von Mutterkorn scheidet sich allmälig am Boden des Gefässes eine violett gefärbte wässerige Schicht ab (nach Hofmann noch bei einem Gehalte von $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ Proc.). Zum Nachweise von Mutterkorn im Brode verfährt man unter Anwen-

dung von 30 g des Untersuchungsobjectes und einer entsprechenden Menge angesäuerten Alkohols in gleicher Weise wie bei der Prüfung des Mehles. Zur vollständigen Extraction des Farbstoffes ist jedoch eine etwas längere Digestion (12 bis 24 Stunden) erforderlich.

Wenig bekannte Alkaloide.

Die Zahl der bisher wenig charakterisirten Alkaloide ist eine nicht unbeträchtliche. Es zählen hierzu z. B. die Basen der Loturrinde, der Rinde der in Indien heimischen *Symplocos racemosa* — irrthümlicher Weise auch als *China californica* oder *China nova brasiliensis* bezeichnet —, das krystallisirbare Loturin und Colloturin, sowie das amorphe Loturidin. Hierzu gehört ferner das Agrostemmin der Samen von *Agrostemma Githago*; das Azadirin der *Melia Azadirachta*; das Anchietin der Wurzelrinde von *Anchietea salubris*; das Apyrin der Nüsse von *Cocos nucifera* und *C. lapidea*; das Anthemin der *Anthemis arvensis*; das Atherospermin der *Atherosperma moschatum*; das Cicutin der Wurzel von *Cicuta virosa*; das Chaerophyllin der Früchte von *Chaerophyllum bulbosum*; das Cynapin der *Aethusa Cynapium*; das Erythrophleïn der Rinde von *Erythrophleum guineense*; das Eupatorin der Blätter und Blüthen der *Eupatoria cannabinum*; die Basen der Wurzel und des Krautes von *Elschscholtzia californica*; das Hederin der Samen von *Hedera Helix*; das Melonenemetin der *Cucumis Melo*; das Oenanthin des Krautes von *Oenanthe fistulosa*; das Oxycannabin des *Cannabis sativa*; das Pastinacin der Samen von *Pastinaca sativa*; das Palicourin der *Palicouria Markgrafii*; das Piturin (vielleicht identisch mit Nicotin) der *Duboisia Hopwoodii*; das Pyrarin der Rinde von *Pyrus s. Sorbus Aria*; das Ricinin der Samen des *Ricinus communis*; das Saracenin der Wurzel von *Saracenia purpurea*; das Sophorin der *Sophorea speciosa*; das Surinamin oder Geoffroyin der Rinde von *Geffroya surinamensis s. Andira retusa*; das Trianospermin und das Trianospermatin der Wurzel von *Trianosperma ficifolia*; das Viticin und das Castin der Frucht von *Vitex Agnus castus*; das Violin der Wurzel von *Viola odorata* etc.

Ptomaïne.

Syn.: Septicine, Leichenalkaloide, animalisches Chinioidin.

Mit obigen Namen bezeichnet man eine Anzahl von basischen Stoffen, welche in Leichentheilen, besonders in den Eingeweiden exhumirter Cadaver, vermuthlich in Folge einer Zersetzung von Eiweisskörpern, vorkommen. Da diese Stoffe nicht allein die Mehrzahl der allgemeinen Reactionen der Pflanzenbasen liefern, sondern sogar in ihrem Verhalten einigen bestimmten Alkaloiden sehr nahe stehen, so sind dieselben für die toxicologisch-chemische Analyse, und zwar speciell für die Ausmittelung der Alkaloide, von hoher Bedeutung. Diese Bedeutung ist nicht nur eine theoretische, sondern sie ist schon mehrfach zu einer praktischen geworden, indem Sachverständige Ptomaïne für ein Pflanzenalkaloid hielten und hierdurch das Leben angeklagter Individuen auf das Bedenklichste gefährdeten. Einzelne von diesen Ptomaïnen scheinen giftig zu sein, andere sind es nicht; einige derselben sind flüssig und flüchtig, andere flüssig und nicht flüchtig und wieder andere fest und krystallinisch. Auf der Zunge verursachen sie meist Vertaubung; ihr Geschmack ist ein scharfer, jedoch keineswegs bitterer. Ihr Verhalten gegen Lösungsmittel ist ein sehr

verschiedenes; einige werden von Aether aus saurer und aus alkalischer Lösung aufgenommen, andere werden nur durch Chloroform oder Amylalkohol ausgezogen und wieder andere werden von keinem dieser Lösungsmittel den zu extrahirenden Massen entzogen, sondern verbleiben in dem Ausschüttelungsrückstande. Das Verhalten der Ptomaïne gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien ist nicht immer dasselbe, so dass einige mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Cadmiumjodid-Jodkalium Niederschläge geben, andere dagegen wieder nicht. Mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure liefern sie meist krystallisirbare Verbindungen. Im Allgemeinen zeichnen sie sich durch stark reducirende Eigenschaften aus; sie führen z. B. Ferricyankalium in Ferrocyankalium über. Da jedoch verschiedene Pflanzenbasen in mehr oder minder starkem Maasse das gleiche Verhalten zeigen, so ist dasselbe nicht zur Erkennung oder Identificirung der Ptomaïne verwendbar. Mit verschiedenen Reagentien liefern sie Farbenreactionen, welche denen einzelner Pflanzenbasen, wie z. B. dem Delphinin, Aconitin, Morphin, Codeïn sehr ähnlich sind. Gewöhnlich ist es jedoch nur die eine oder die andere der charakteristischen Reactionen einer Pflanzenbase, welche mit denen eines Ptomaïns eine gewisse Aehnlichkeit hat, wogegen die übrigen keinerlei Aehnlichkeit damit zeigen. Auch in der physiologischen Wirkung unterscheiden sich die Ptomaïne meist sehr wesentlich von denjenigen Pflanzenbasen, mit welchen sie äusserlich oder durch diese oder jene Reaction in gewisser Beziehung zu stehen scheinen. Die Einzelkenntniss der Ptomaïne ist in Anbetracht der Verschiedenartigkeit, welche sie in dem chemischen, physikalischen und physiologischen Verhalten zeigen, jenachdem sie unter diesen oder jenen Bedingungen entstanden sind, noch eine sehr unvollständige. Um sich daher in gerichtlich-chemischen Fällen bei der Ausmittelung von Alkaloiden vor einer Verwechslung von Ptomaïnen mit Pflanzenbasen nach Möglichkeit zu schützen, ist es ein absolutes Erforderniss, das Verhalten des abgeschiedenen alkaloidartigen Stoffes nicht nur durch einzelne Reactionen mit einer bestimmten Pflanzenbase zu identificiren, sondern die Gesammtzahl der von letzterer bekannten Reactionen hierbei in Vergleich zu ziehen, eventuell sich sogar noch nach neuen übereinstimmenden, bezüglich unterscheidenden Merkmalen umzusehen. Mit der chemischen und physikalischen Prüfung hat ferner ein sorgfältiges Studium der physiologischen Wirkung des fraglichen Körpers stets Hand in Hand zu gehen.

Coniinähnliche Ptomaïne sind verhältnissmässig häufig, jedoch mit abweichenden Eigenschaften, in den Eingeweiden von stark in Fäulniss übergegangenen, längere Zeit beerdigten Cadavern gefunden worden. Diese Ptomaïne sind farblose oder schwach gelb gefärbte, stark alkalisch reagirende Flüssigkeiten von mehr oder minder deutlich ausgeprägtem Coniingeruche und meist von scharfem, tabakartigem Geschmacke. Ein Theil dieser coniinartigen Ptomaïne ist nicht giftig, ein anderer Theil derselben wirkt toxisch, jedoch ist es bisher unentschieden, ob die physiologische Wirkung mit der des echten Coniins übereinstimmt. Es zerfallen dieselben ferner in flüchtige und nicht flüchtige; in wasserlösliche, deren Lösung ähnlich der des Coniins beim Erwärmen getrübt wird, und in wasserunlösliche; in solche, die aus saurer und aus alkalischer Lösung mit Aether ausgeschüttelt werden können, und solche, die nur aus alkalischer Flüssigkeit in ätherische Lösung gehen. In dem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien stimmen die coniinartigen Ptomaïne mit dem echten Coniin meist überein. Schwanert beobachtete ein solches, welches das Froehde'sche Reagens beim Erwärmen nach kurzer Zeit prachtvoll blau färbte. Berücksichtigt man, dass von Selmi ein Ptomaïn aufgefun-

den wurde, welches chemisch und physiologisch mit dem echten Coniin übereinstimmte, so muss man gestehen, dass es gegenwärtig für den Gerichtschemiker ausserordentlich schwierig, wenn nicht zuweilen unmöglich ist, zu entscheiden, ob ein nach dem Stas-Otto'schen Verfahren (s. S. 921) aus Leichentheilen abgeschiedenes flüssiges Alkaloid echtes Coniin oder nur ein coniinartiges Ptomaïn ist. In einem derartigen Falle wird nur die Art der Krankheit und des Todes, sowie der Sectionsbefund eine Entscheidung ermöglichen. Eine analytische Prüfung im Verein mit einer physiologischen wird jedoch mit Sicherheit immer zu einer Entscheidung führen, wenn die Untersuchung bald nach dem Tode des betreffenden Individuums zur Ausführung gelangt, mithin durch vorgeschrittene Fäulniss eine Bildung von Ptomaïnen noch nicht veranlasst worden ist.

Ein mit dem Delphinin von italienischen Sachverständigen verwechseltes Ptomaïn stimmte mit jenem Alkaloide insofern überein, als es beim Erwärmen mit Phosphorsäure eine Rothfärbung und bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure eine rothbraune Färbung lieferte. Es unterschied sich davon jedoch im Geschmacke und in der physiologischen Wirkung, sowie auch in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Bromwasser und gegen Froehde's Reagens (fehlende Rothfärbung, vergl. S. 965). Die ätherische Delphininlösung liefert ferner mit frisch bereiteter ätherischer Lösung von neutralem Platinchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher sich in einem gleichen Volumen absoluten Alkohols nicht löst; im Weiteren liefert sie mit Gold-Natriumthiosulfat einen Niederschlag. Das delphininartige Ptomaïn liefert letztere beiden Reactionen nicht.

Selmi beobachtete ferner ein Ptomaïn, welches mit dem Morphin bezüglich der Fähigkeit aus Jodsäurelösung Jod frei zu machen übereinstimmte, welches jedoch in der physiologischen Wirkung, sowie in dem übrigen Verhalten gegen Agentien keinerlei Aehnlichkeit mit dem Morphin zeigte. Aehnliches gilt von einem Ptomaïn, welches beim Lösen in concentrirter Salzsäure, der eine geringe Menge concentrirter Schwefelsäure zugesetzt ist, und Eindampfen bei 100 bis 120° C., entsprechend dem Codeïn, einen rothgefärbten Rückstand lieferte, welches aber in seinen sonstigen Reactionen keinerlei Uebereinstimmung mit letzterem Alkaloide zeigte.

Von Ciotto ist ein Ptomaïn beobachtet worden, welches mit dem Strychnin in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine grosse Aehnlichkeit zeigte, welches jedoch nicht den intensiv bitteren Geschmack jener Base besass und auch nicht die tetanische Wirkung derselben ausübte.

Zu den Ptomaïnen gehört mit Wahrscheinlichkeit auch das krystallisirbare Alkaloid, welches von Sonnenschein und Zülzer aus putriden Flüssigkeiten abgeschieden wurde. Dasselbe steht sowohl äusserlich, als auch zum Theil durch die physiologische Wirkung — Pupillenerweiterung, Beschleunigung der Herzthätigkeit — dem Atropin und Hyoscyamin nahe. Auch das von Schmiedeberg und Bergmann aus putriden Flüssigkeiten, insbesondere aus gefaulter Hefe, isolirte stark basische, giftig wirkende Sepsin gehört zur Gruppe der Ptomaïne. Aehnliches gilt von dem tetanisirend wirkenden, sich dem Strychnin auch in den Reactionen anschliessendem Alkaloid, welches im verdorbenen Mais aufgefunden ist. Auch das sogenannte Wurstgift und Käsegift dürften in naher Beziehung zu den Ptomaïnen stehen.

O. Bitterstoffe.

Mit dem Namen „Bitterstoffe“ pflegt man eine grosse Anzahl stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender, bitter schmeckender, farbloser oder doch nur wenig gefärbter Verbindungen zusammenzufassen, welche fertig gebildet im Pflanzenreiche vorkommen. Die Kenntniss dieser Körper ist vorläufig noch eine sehr lückenhafte; es ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass bei einem eingehenden Studium diese Classe von Verbindungen allmälig vollständig als solche verschwindet, da nach Erforschung ihrer Constitution es gelingen wird, sie in die verschiedenen Gruppen wohlcharakterisirter organischer Körper einzureihen.

Obschon die Bitterstoffe in fast allen Pflanzenfamilien vorkommen, so giebt es doch einige, welche sich durch Reichthum und Mannigfaltigkeit an diesen Verbindungen besonders auszeichnen (wie z. B. die Familien der Compositen, der Labiaten, der Gentianeen), während andere nur vereinzelte Vertreter davon aufzuweisen haben (z. B. die Familie der Gramineen, der Leguminosen, der Papaveraceen, der Solaneen, sowie die Cryptogamen).

Die Darstellungsweise der Bitterstoffe ist entsprechend den Eigenschaften derselben eine sehr verschiedene. Die Anwendung hoher Temperatur, starker Mineralsäuren, ätzender Alkalien, sowie oxydirend wirkender Agentien ist hierbei im Allgemeinen möglichst zu vermeiden. Einige Bitterstoffe scheiden sich bereits beim vorsichtigen Eindampfen der wässerigen oder alkoholischen, eventuell zuvor durch Thierkohle entfärbten Auszüge der betreffenden Pflanzentheile in nahezu reiner Gestalt aus (z. B. Aloïn, Pikrotoxin, Amygdalin), andere werden bei der Digestion ihrer wässerigen Lösung mit reiner Thierkohle von letzterer aufgenommen und können derselben, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, durch Auskochen mit Alkohol wieder entzogen werden (z. B. Marubiin, Gentiopikrin). Manche Bitterstoffe können auch durch Gerbsäure, andere durch neutrales oder basisches essigsaures Blei aus ihren wässerigen Lösungen abgeschieden und alsdann aus jenen Niederschlägen isolirt werden.

Eigenschaften. Die Bitterstoffe bilden feste, meist krystallisirbare, zum Theil jedoch auch amorphe Körper von neutraler oder schwach saurer Reaction. Ihr Geschmack ist meist ein ausgeprägt bitterer, ihre physiologische Wirkung bisweilen eine stark giftige. In Wasser sind sie nur zum Theil löslich, die darin schwer oder unlöslichen werden jedoch leicht von Alkohol, Aether oder Chloroform aufgenommen. Gegen Agentien verhalten sie sich ziemlich indifferent; nur sehr wenige liefern mit Basen oder mit Säuren krystallisirbare Verbindungen, die Mehrzahl derselben wird dagegen, namentlich wenn jene Agentien in der Wärme darauf einwirken, ohne Bildung von Zucker in harzartige Massen verwandelt, einige werden auch in einfachere Verbindungen gespalten

(z. B. Peucedanin, Laserpitin). Starke Salpetersäure führt einige der Bitterstoffe zunächst in Nitroverbindungen über, um jedoch bei weiterer Einwirkung meist reichliche Mengen von Oxalsäure zu erzeugen. Letztere Säure wird auch nicht selten gebildet beim Schmelzen der Bitterstoffe mit Kali- oder Natronhydrat.

Einige Bitterstoffe finden als solche arzneiliche Anwendung, andere bedingen die Wirksamkeit zahlreicher arzneilich angewendeter Pflanzen und Pflanzenproducte.

Untersuchung des Bieres etc. auf fremde Bitterstoffe nach Dragendorff. 2 Liter des zu prüfenden Bieres werden im Wasserbade bis auf die Hälfte eingedampft, die noch heisse Flüssigkeit wird mit so viel stark basischen Bleiacetats (eventuell mit gewöhnlichem Bleiessig und etwas Ammoniak) versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht und das entstandene Präcipitat, geschützt vor dem zersetzenden Einflusse der atmosphärischen Kohlensäure, rasch abfiltrirt. Ein Auswaschen des Niederschlags ist nicht rathsam. Je reicher der angewendete Bleiessig an Bleioxyd ist, um so vollständiger werden die Hopfenbestandtheile aus dem Biere entfernt. Aus dem Filtrate wird alsdann der Bleiüberschuss durch Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure beseitigt; ein schnelles Sedimentiren des ausgeschiedenen Bleisulfats wird erreicht, wenn man der Flüssigkeit vor dem Zusatze der Schwefelsäure circa 40 Tropfen einer wässerigen Gelatinelösung (1 : 20) zumischt. Die abermals filtrirte Flüssigkeit darf, wenn das geprüfte Bier unverfälscht war, nicht mehr bitter schmecken. Zur weiteren Untersuchung wird dieselbe hierauf mit soviel Ammoniak versetzt, dass alle Schwefelsäure und ein Theil der Essigsäure neutralisirt werden (Methylviolettlösung darf durch einige Tropfen nicht mehr blau gefärbt werden, vergl. S. 259) und alsdann auf 250 bis 300 ccm verdunstet. Der Rückstand wird, um Dextrin etc. zu fällen, mit 4 Volumen absoluten Alkohols gemischt, die Mischung gut durchgeschüttelt und nach 24 stündigem Stehen im Keller filtrirt. Nachdem aus dem Filtrate der grösste Theil des Alkohols wieder abdestillirt ist, schüttelt man zunächst die saure Flüssigkeit nach einander mit Petroleumäther, Benzol und Chloroform aus, und wiederholt alsdann die Ausschüttelung mit diesen drei Lösungsmitteln in der angegebenen Reihenfolge, nachdem die wässerige Flüssigkeit durch Ammoniakzusatz alkalisch gemacht ist. Reines Bier, aus Malz und Hopfen bereitet, zeigt bei der Behandlung nach obigen Angaben folgendes Verhalten:

Petroleumäther (Siedep. 33 bis 60° C.) nimmt nur geringe Mengen fester und flüssiger Bierbestandtheile auf, darunter den in jedem Biere enthaltenen Fusel. Der Geschmack des Verdunstungsrückstandes ist kaum bitterlich, wird durch reine concentrirte Schwefelsäure, durch Schwefelsäure und Zucker, sowie durch Salpetersäure nur gelblich, durch concentrirte Salzsäure nahezu farblos gelöst. Benzol entzieht dem Biere nur sehr geringe Mengen einer harzartigen, nur schwach bitterlich schmeckenden Substanz, welche gegen die erwähnten Säuren sich ähnlich wie der Rückstand des Petroleumätherauszugs verhält und welche in verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) gelöst mit den gewöhnlichen Alkaloidreagentien, wie Jod- und Bromlösung, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Cadmiumjodid, Gold-, Platin-, Eisen- und Quecksilberchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure und Kaliumdichromat keine Niederschläge liefert, auch Goldchlorid beim Erwärmen nicht reducirt. Mit Phosphomolybdänsäure giebt sie erst nach einiger Zeit eine sehr geringe Trübung. Chloroform verhält sich ähnlich dem Benzol. Aus der ammoniakalisch gemachten, von Chloroform zuvor befreiten Flüssigkeit

nimmt Petroleumäther so gut wie nichts auf. Benzol entzieht ihr nur Spuren einer Substanz, die bisweilen aus ätherischer Lösung krystallisirt, welche jedoch keine charakteristischen Farbenreactionen zeigt und keine physiologische Wirkung ausübt.

Folgende Hopfensurrogate lassen sich nach der beschriebenen Methode im Biere nachweisen:

Wermuth: In dem Petroleumätherauszuge der sauren Flüssigkeit findet sich ätherisches Oel, welches an seinem Geruche erkannt werden kann, und ein Theil des Bitterstoffs. Concentrirte Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand braun; beim längeren Stehen geht die Färbung in Violett über. Schwefelsäure und etwas Zucker erzeugen allmälig eine roth-violette Lösung. Wird ein Theil des Verdunstungsrückstandes in wenig Wasser gelöst, so reducirt die filtrirte Lösung ammoniakalische Silberlösung, während sie mit Goldchlorid und Kalium-Quecksilberjodid Fällungen, mit Gerbsäure, Jod-Jodkalium und Quecksilberoxydulnitrat nur schwache Trübungen liefert. Benzol und Chloroform nehmen ebenfalls Bitterstoff auf, welcher die gleichen Reactionen liefert.

Ledum palustre (Porsch): Petroleumäther entzieht das charakteristisch riechende ätherische Oel. Benzol und Chloroform nehmen amorphe, bitter schmeckende Massen auf, welche mit Schwefelsäure und Zucker dunkel rothviolette Lösungen geben und mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gekocht den eigenartigen Geruch nach Ericinol entwickeln. Goldchlorid und alkalische Kupferlösung werden reducirt, Jod-Jodkalium und Gerbsäure bewirken Fällungen. Die Ausschüttlungen mit Benzol und Chloroform, ebenso die aus alkalischer Lösung, zeigen wenig Charakteristisches.

Bitterklee (*Menyanthes trifoliata*): Benzol und noch reichlicher Chloroform nehmen das intensiv bitter schmeckende Menyanthin auf. Der Verdunstungsrückstand entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) den bittermandelölartigen Geruch des Menyanthols; er reducirt ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung; seine wässerige Lösung wird durch Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Gerbsäure und Goldchlorid gefällt. Petroleumäther löst nur Spuren des Bitterstoffs auf.

Quassia: Petroleumäther löst nur sehr wenig; Benzol und namentlich Chloroform nehmen das intensiv bitter schmeckende Quassiin auf.

Kokkelskörner: Petroleumäther und Benzol nehmen kein Pikrotoxin auf, wohl aber Chloroform. Ueber das Verhalten desselben s. dort.

Coloquinten: Das in denselben enthaltene Colocynthin wird von Petroleumäther und von Benzol nicht aufgenommen, wohl aber durch Chloroform. Der Rückstand liefert nach mehrmaligem Wiederlösen in Wasser und Ausschütteln mit Chloroform die Reactionen des Colocynthins (s. dort).

Weidenrinde: Das Salicin lässt sich aus saurer Lösung durch Petroleumäther, Benzol und Chloroform nur schwierig, dagegen leicht durch Amylalkohol ausschütteln. Mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) erwärmt, entwickelt es den Geruch nach salicyliger Säure.

Auch gewisse bittere Bestandtheile des *Capsicum annuum*, der *Daphne Mezereum*, der *Erythraea Centaurium* und des *Cnicus benedictus* lassen sich aus saurer Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzol gewinnen und eventuell durch ihren eigenartigen Geruch und Geschmack erkennen.

Ueber den Nachweis des Colchicins, des Strychnins und der Pikrinsäure im Biere s. S. 949, 937 und 701.

Nicht sicher nachzuweisen sind auf dem angegebenen Wege die Bitterstoffe der Aloë und des Enzians. Zum Nachweise der Aloë behandelt man das zu prüfende Bier nicht mit basischem, sondern mit neutralem Bleiacetat und schüttelt

schliesslich mit Amylalkohol aus. Nach Verdunstung der Amylalkoholauszüge bleibt alsdann ein Rückstand, der den charakteristischen Aloëgeschmack besitzt, mit Brom-Bromkalium, Bleiessig und Quecksilberoxydulnitrat Niederschläge liefert, sowie alkalische Kupferlösung und Goldchloridlösung reducirt. Durch Gerbsäure wird die wässerige Lösung des Rückstandes gleichfalls gefällt, der Niederschlag jedoch durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels theilweise wieder gelöst. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, liefert der Aloërückstand Pikrinsäure. Vergl. auch S. 890.

Zur Erkennung des Enzians fällt man ebenfalls mit neutralem Bleiacetat aus, entfernt den Bleiüberschuss durch Schwefelsäure, verdunstet die klare Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz und unterwirft den mit Salpetersäure angesäuerten Rückstand der Dialyse. Das neutralisirte Dialysat wird alsdann mit neutralem Bleiacetat versetzt, aus dem Filtrate das Enzianbitter mit Bleiessig und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit mit Benzol oder Chloroform ausgeschüttelt. Das hierdurch isolirte Enzianbitter muss sich durch Eisenchlorid in wässeriger Lösung braun färben, aber darf durch dasselbe nicht gefällt werden. Enzianbitter reducirt ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung und wird durch Brom-Bromkalium, Quecksilberoxydulnitrat, Goldchlorid und Phosphomolybdänsäure gefällt.

Nach vorstehenden Methoden lassen sich nach Dragendorff in je 1 Liter Bier nachweisen: 0,25 g Wermuthkraut, 4 g ungetrocknetes *Ledum palustre*, 4 g *Menyanthes trifoliata*, 1 g Quassia, 8 g Kokkelskörner, 1 g Coloquintenmark, 5 g Weidenrinde, 5 g *Cnicus benedictus*, 4 g *Erythraea Centaurium*, 5 g *Cortex Mezereï*, 0,25 g *Capsicum annuum*, 0,25 g Aloë und 6 g Enzianwurzel.

Santonin: $C^{15}H^{18}O^3$.

(C: 73,17; H: 7,32; O: 19,51.)

Santoninum.

Geschichtliches. Das Santonin ist fast gleichzeitig, und zwar unabhängig von einander im Jahre 1830 vom Apotheker Kahler in Düsseldorf und vom Apotheker Alms in Mecklenburg entdeckt und später von H. Trommsdorff (1834), Liebig (1834), Heldt (1848), Hesse (1873) und Anderen näher untersucht worden.

Vorkommen. Das Santonin findet sich in einer Menge von 2 bis 3 Proc. in dem sogenannten Wurmsamen, den Blüthenköpfchen der turkestanischen Form von *Artemisia maritima.*

Darstellung. Behufs Gewinnung des Santonins führt man dasselbe in das in Wasser und in verdünntem Alkohol leicht lösliche Calciumsalz der Santoninsäure: $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca$, über und scheidet aus letzterem alsdann durch Zusatz von Salzsäure das Santonin wieder ab:

$$2\,C^{15}H^{18}O^3 + Ca(OH)^2 = (C^{15}H^{19}O^4)^2Ca$$
$$(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca + 2\,HCl = 2\,C^{15}H^{18}O^3 + CaCl^2 + 2\,H^2O.$$

Zu diesem Zwecke kocht man ein Gemisch von 4 Thln. grob gepulverten, zweckmässig erst von ätherischem Oel (s. S. 850) befreiten Wurmsamens mit $1^1/_2$ Thln. zuvor gelöschten Aetzkalks, mit 15 bis 20 Thln. Alkohol von 50 bis

60 Proc. 2 bis 3 mal aus, destillirt hierauf den Alkohol von den zuvor colirten Auszügen ab und dampft den Rückstand auf 15 Thle. ein. Fügt man alsdann unter Umrühren vorsichtig verdünnte Salzsäure oder Essigsäure zu, so scheidet sich zunächst ein braun gefärbtes Harz aus; übersättigt man nach Entfernung desselben die Flüssigkeit schwach mit jenen Säuren, so krystallisirt beim ruhigen Stehen fast die Gesammtmenge des Santonins aus. Das Rohsantonin wird hierauf gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und aus der 10 fachen Menge siedenden Alkohols unter Zusatz von etwas reiner Thierkohle umkrystallisirt. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das Santonin in farblosen Krystallen aus, welche alsdann vor Licht geschützt zu sammeln, zu trocknen und aufzubewahren sind.

Eigenschaften. Das Santonin bildet farblose, geruchlose, bitter schmeckende, in grösseren Dosen giftig wirkende, glänzende Täfelchen, welche dem rhombischen Systeme angehören. Das specifische Gewicht derselben beträgt bei 21° C. 1,247. Es schmilzt bei 170° C. unzersetzt zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen, bisweilen auch zu einer amorphen Masse erstarrt. Letztere nimmt wieder krystallinische Beschaffenheit an, wenn sie mit einer Spur Chloroform berührt wird. Erhitzt man es in kleiner Menge vorsichtig über seinen Schmelzpunkt hinaus, so liefert es weisse Dämpfe, die sich zu nadelförmigen Krystallen von unverändertem Santonin verdichten. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit russender Flamme. Das trockne, befeuchtete oder in Lösung befindliche Santonin nimmt am Lichte allmälig eine gelbe Farbe an; im Sonnenlichte tritt diese Färbung sehr rasch und zuweilen unter Zerspringen der trocknen Krystalle ein. Das Santonin löst sich in 5000 Thln. kalten und 250 Thln. siedenden Wassers, sowie in 44 Thln. kalten und 3 Thln. kochenden Alkohols von 90 Proc. Dasselbe wird ferner aufgenommen von 125 Thln. kalten und von 75 Thln. siedenden Aethers, sowie von 4 Thln. Chloroform. Auch in Essigsäure und in anderen concentrirten Säuren, sowie in fetten und in ätherischen Oelen ist es löslich, kaum dagegen in Petroleumäther. Die alkoholische Lösung besitzt neutrale Reaction und lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das gelb gewordene Santonin löst sich in Alkohol und Chloroform zu blassgelben Flüssigkeiten, welche beim Verdunsten jedoch wieder farbloses Santonin zurücklassen. Aetzende und kohlensaure Alkalien, sowie ätzende alkalische Erden lösen das Santonin leicht auf unter Bildung von Salzen der einbasischen Santoninsäure: $C^{15}H^{20}O^{4}$, als deren Anhydrid das Santonin aufzufassen ist. Versetzt man die Lösung dieser Salze mit Salzsäure im Ueberschuss, so scheidet sich zunächst Santoninsäure ab, welche durch sofortiges Ausschütteln mit Aether der Mischung entzogen werden kann; überlässt man jedoch die mit Salzsäure übersättigte Lösung vor dem Ausschütteln mit Aether einige Zeit sich selbst, so verwandelt sich die Santoninsäure unter Abspaltung von Wasser rasch wieder in ihr Anhydrid, das Santonin.

Die Santoninsäure: $C^{15}H^{20}O^{4}$, bildet weisse, rhombische Krystalle, welche am Licht nicht gelb werden. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in

kochendem Wasser. In Alkohol und in Chloroform ist sie leicht, in Aether ziemlich schwer löslich. Die wässerige Lösung besitzt stark saure Reaction. Versetzt man die wässerige Lösung der Santoninsäure mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich alsbald, besonders bei gelinder Erwärmung, Santonin ab. Bei 120° C. wird die Santoninsäure in Wasser und Santonin zerlegt; ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb dieser Zersetzungstemperatur. Eine mit der Santoninsäure isomere Säure, die Santonsäure: $C^{15}H^{20}O^{4}$, wird gebildet, wenn man Santonin in heiss gesättigtes Barytwasser einträgt, die Mischung 12 Stunden lang kocht und sie alsdann, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, mit Aether ausschüttelt. Sie bildet farblose, rhombische, bei 161 bis 162° C. schmelzende, lichtbeständige Krystalle, welche sich wenig in kaltem, viel in kochendem Wasser lösen, auch leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig löslich sind. Die Santonsäure kann nicht in Santonin zurückverwandelt werden. Mit der Santoninsäure isomer ist ferner die zweibasische Photosantonsäure: $C^{15}H^{20}O^{4} + H^{2}O$, welche bei 30- bis 40 tägiger Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine 7 procentige Lösung von Santonin in Essigsäure von 80 Proc. gebildet wird. Dieselbe bildet prismatische, bei 153° C. schmelzende Krystalle, welche kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Der Aethyläther der Photosantonsäure: $C^{15}H^{18}(C^{2}H^{5})^{2}O^{4}$, wird gebildet bei 30- bis 40 tägiger Einwirkung des Sonnenlichts auf eine 2 procentige Lösung von Santonin in Alkohol von 65 Proc.

Wird 1 Thl. Santoninsäure mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt und die Lösung alsdann mit Wasser verdünnt, so krystallisirt nach 24 Stunden ein bei 137 bis 138° schmelzendes Isomeres des Santonins aus. Zwei weitere Isomere des Santonins werden gebildet beim längeren Kochen der Santonsäure mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor. Diese als Metasantonine bezeichneten Verbindungen krystallisiren in Nadeln, welche bei 160° C., bezüglich bei 212° C. schmelzen. Wird die Santonsäure mit Eisessig erhitzt und der nach dem Abdestilliren der Essigsäure verbleibende Rückstand auf 180° C. erhitzt, so liefert er das bei 127° C. schmelzende Santonid: $C^{15}H^{18}O^{3}$. Das damit isomere, bei 110° schmelzende Parasantonid: $C^{15}H^{18}O^{3}$, entsteht, wenn das Erhitzen bis auf 260° C. ausgedehnt wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Santonin zunächst ohne Färbung und ohne Zersetzung auf; bei längerem Stehen, besonders bei gelinder Wärme, findet jedoch allmälig Gelb- bis Gelbrothfärbung statt. In letzterem Falle scheidet Wasser neben unverändertem Santonin braunrothe Harzflocken ab. Auch von concentrirter Salpetersäure wird das Santonin anfänglich ohne Zersetzung gelöst, beim Erwärmen damit findet unter Bildung von Oxalsäure, Bernsteinsäure und anderen Körpern tiefer greifende Zersetzung statt. Bei der Einwirkung von Chlor, bezüglich von Brom auf Santonin, welches in Wasser suspendirt ist, scheinen Substitutionsproducte gebildet zu werden. Wirkt dagegen Brom in essigsaurer Lösung darauf ein, so entsteht ein Additionsproduct, das Santonindibromid: $C^{15}H^{18}Br^{2}O^{3}$. Wird Santonin mit einem Ueberschusse von concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor längere Zeit gekocht, so geht es in die in langen, glänzenden, bei 178 bis 179° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende santonige Säure: $C^{15}H^{20}O^{3}$, über. Durch Erhitzen mit Barythydrat auf 350° C. geht letztere Verbindung in das in leichten, bei 135° C. schmelzenden Blättchen krystalli-

sirende Dimethylnaphtol: $C^{10}H^5(CH^3)^2.OH$, über; das Santonin scheint somit ein Abkömmling des Naphtalins: $C^{10}H^8$, zu sein.

Beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Kali- oder Natronhydrat liefert das farblose Santonin eine schön carminroth gefärbte Lösung, die allmälig eine rothgelbe, mehr und mehr verblassende Färbung annimmt. Gelb gefärbtes Santonin löst sich in alkoholischer Kali- oder Natronlösung sogleich mit gelbrother Farbe. Werden 5 Thle. Santonin anhaltend mit 4 Thln. Soda, 20 Thln. Wasser und 60 Thln. Alkohol von 90 Proc. gekocht, so zeigt die Flüssigkeit abwechselnd rothe und gelbe Farbe.

Anwendung. Das Santonin findet wegen seiner wurmtreibenden Wirkung ziemlich ausgedehnte arzneiliche Anwendung. Bei grösseren Dosen vermag es Vergiftungserscheinungen hervorzurufen; 0,2 g Santonin rufen zwar noch keine pathologischen Erscheinungen hervor, veranlassen jedoch bereits ein eigenthümliches Farbensehen, besonders Gelbsehen.

Prüfung. Das Santonin bilde farblose oder doch nur sehr wenig gelblich gefärbte, lockere Blättchen, welche von concentrirter Schwefelsäure und von concentrirter Salpetersäure zunächst ohne Färbung gelöst werden. Es schmelze bei 170° C. und hinterlasse keinen feuerbeständigen Rückstand, wenn es auf dem Platinbleche erhitzt wird.

Um das Santonin auf Strychnin, welches bisweilen darin vorgekommen sein soll, zu prüfen, koche man dasselbe mit einem Gemisch aus der 100 fachen Menge Wasser und der 5 fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), lasse längere Zeit abkühlen und filtrire alsdann. Das Filtrat zeige keinen bitteren Geschmack und werde durch die allgemeinen Alkaloidreagentien nicht gefällt, ebensowenig auf Zusatz von einigen Tropfen Kaliumdichromatlösung. Ueber die weitere Kennzeichnung des Strychnins s. S. 936.

Zur Bestimmung des Santoningehalts der Santonintabletten extrahire man eine fein zerriebene Durchschnittsprobe bei mässiger Wärme mit Chloroform, filtrire den Auszug in ein gewogenes, leichtes Schälchen, wasche den Rückstand mit Chloroform nach, verdunste das Chloroform und wäge den Rückstand nach dem Trocknen bei 100° C. Die Bestimmung des Santonins in Chocoladetabletten erfordert eine vorherige Entfettung derselben mittelst kalten Petroleumäthers, oder ein nochmaliges Auskochen des Chloroformverdunstungsrückstandes mit stark verdünntem Alkohol und abermaliges Verdunsten der fettfreien Lösung.

Das Santonin werde geschützt vor Licht aufbewahrt!

Salze der Santoninsäure.

Wie bereits oben erwähnt, geht das Santonin mit Basen salzartige Verbindungen ein, welche als die Abkömmlinge der einbasischen Santoninsäure aufzufassen sind. Die löslichen dieser Salze werden erhalten durch Digeriren einer alkoholischen Santoninlösung mit den Hydroxyden oder Carbonaten der betreffenden Metalle, die unlöslichen dagegen durch

Wechselwirkung der Alkalisalze der Santoninsäure und der betreffenden Metallsalze. Die Salze der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser und auch in Alkohol löslich, die Salze der Schwermetalle dagegen schwer oder unlöslich. Im Sonnenlichte und durch Einwirkung von Kohlensäure werden diese Verbindungen nicht verändert. Beim Kochen mit Wasser erleidet die Mehrzahl derselben eine Zersetzung. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich zunächst Santoninsäure aus, welche jedoch bald in ihr Anhydrid, das Santonin, übergeht (s. S. 1078).

Von den Salzen der Santoninsäure hat die Natriumverbindung eine arzneiliche Anwendung gefunden.

Santoninsaures Natrium: $C^{15}H^{19}NaO^4 + 3^1/_2 H^2O$.

Natrium santoninicum, Santoninnatron.

Zur Darstellung dieses Salzes werden 10 Thle. Santonin mit 8 Thln. fein zerriebenen krystallisirten Natriumcarbonats, 120 Thln. Alkohol von 90 Proc. und 40 Thln. Wasser so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die anfänglich abwechselnd carminrothe und gelbe Flüssigkeit sich wieder entfärbt und eine Probe derselben nach dem Verdunsten des Alkohols sich klar in Wasser löst. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich alsdann das santoninsaure Natrium beim Erkalten, bezüglich beim freiwilligen Verdunsten in Krystallen aus. Aus den letzten Mutterlaugen kann das Santonin durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt werden. Die Darstellung des santoninsauren Natriums kann auch in der Weise geschehen, dass man 10 Thle. Santonin mit 5,5 Thln. Natronlauge von 1,332 specif. Gew. und 10 Thln. Wasser bei 75 bis 80° C. bis zur Lösung erwärmt und hierauf die filtrirte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Eigenschaften. Das santoninsaure Natrium bildet grosse, farblose, durchsichtige, tafel- oder plättchenförmige, lichtbeständige Krystalle des rhombischen Systems. Sie lösen sich in 3 Thln. kalten und $^1/_2$ Thl. kochenden Wassers zu einer schwach alkalisch reagirenden, salzig-bitter schmeckenden Flüssigkeit, die den polarisirten Lichtstrahl schwach nach links ablenkt. An Alkohol von 90 Proc. erfordert das Salz bei 15° C. 12 Thle. zur Lösung. In trockner Luft verwittert es oberflächlich; bei 100° C. verliert es seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser; an feuchter Luft nimmt es jedoch langsam wieder Wasser auf. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung tritt keine Rothfärbung ein. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird das Natriumsalz der Hydrosantonsäure: $C^{15}H^{22}O^4$, gebildet.

Das santoninsaure Kalium bildet eine gummiartige, nicht krystallisirbare Masse. Eine Ammoniumverbindung ist nicht darstellbar.

Das santoninsaure Lithion: $C^{15}H^{19}LiO^4$, kann entsprechend der Natriumverbindung dargestellt werden. Es bildet farblose, leicht lösliche, spiessige Krystalle.

Santoninsaures Calcium: $(C^{15}H^{19}O^{3})^{2}Ca$, bereitet durch Digeriren einer alkoholischen Santoninlösung mit Calciumhydroxyd bis zum Verschwinden der anfänglich eintretenden Rothfärbung und Verdunstenlassen der filtrirten Flüssigkeit bei 30° C., bildet weisse, seidenglänzende, in Wasser und in Alkohol lösliche Krystalle.

In concentrirten Auflösungen von essigsaurem Blei, schwefelsaurem Zink, salpetersaurem Silber, von Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalzen erzeugt das santoninsaure Natrium weisse, schwer lösliche Niederschläge, mit Eisenoxydsalzlösungen einen isabellenfarbenen, mit Kupferoxydsalzen einen blauen, mit Uranoxydsalzen einen gelben und mit Chromoxydsalzen einen grünen Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser oder mit Alkohol werden diese Präcipitate wieder in ihre Bestandtheile zersetzt.

Aloïne.

Als „Aloïne" bezeichnet man die krystallisirbaren Bitterstoffe, welche in den verschiedenen Aloësorten enthalten sind. Obschon dieselben in ihren Eigenschaften mannigfache Uebereinstimmung zeigen, so ist doch ihre Zusammensetzung eine verschiedene. Nach der Abstammung und nach dem chemischen Verhalten unterscheidet man Barbaloïn, das Aloïn der Barbados-Aloë, Socaloïn, das Aloïn der Zanzibar- und Socotra-Aloë, und das Nataloïn, das Aloïn der Natal-Aloë.

Barbaloïn: $C^{16}H^{18}O^{7} + xH^{2}O$. Zur Darstellung dieses Aloïns löst man mehr oder minder zerkleinerte Barbados-Aloë in der 9- bis 10 fachen Menge kochenden, zuvor mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers, filtrirt nach dem Erkalten die erzielte Lösung von dem ausgeschiedenen Harze ab, dampft dieselbe auf die doppelte Gewichtsmenge der angewendeten Aloë ein und stellt alsdann das Liquidum an einen kühlen Ort zur Krystallisation bei Seite. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, durch Absaugen und Waschen mit wenig verdünntem Alkohol von der Mutterlauge zu befreien und endlich durch Umkrystallisation aus verdünntem heissem Alkohol zu reinigen. Die Mutterlauge des Rohaloïns liefert bei längerem Stehen eine zweite und etwas eingedampft auch noch eine dritte Krystallisation von Aloïn.

Das Barbaloïn scheidet sich aus alkoholischer Lösung in wohl ausgebildeten, gelben, geruchlosen Nadeln von intensiv bitterem Geschmacke ab, welche sich in Wasser und Alkohol, besonders in der Wärme, ziemlich leicht lösen. In Aether sind sie schwer löslich. Das Barbaloïn enthält wechselnde Mengen von Krystallwasser (5,6 bis 14 Proc.), welches es bei längerem Stehen über Schwefelsäure oder beim Trocknen bei 100° C. verliert. Wasserhaltig, erweicht es schon bei 70 bis 80° C.; wasserfrei, schmilzt es bei 146 bis 148° C. Trägt man 1 Thl. Barbaloïn in 6 Thle. kalter Salpetersäure von 1,45 specif. Gew. ein, fügt nach einigen Stunden 3 Thle. Wasser zu und kocht, so bildet sich bei weiterem Zusatz von 3 Thln. Wasser ein Niederschlag von Chrysamminsäure (s. S. 791), dessen Menge beim allmäligen Abkühlen sich noch vermehrt. Digerirt man diesen Niederschlag nach dem Abfiltriren noch einige Stunden mit Salpetersäure von 1,45 specif. Gew., so resultirt bei der Verdünnung mit Wasser ein krystallinisches Product, welches nach dem Auswaschen mit Wasser durch Kochen mit Kaliumacetatlösung (1 : 50) leicht in chrysamminsaures Kalium verwandelt werden kann. Neben Chrysamminsäure entstehen noch wechselnde Mengen von Pikrinsäure, Oxalsäure und Kohlensäureanhydrid. Wird das Barb-

aloïn mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt, so entstehen gelbe, sublimirbare Krystalle von Aloxanthin (Methyltetraoxyanthrachinon): $C^{14}H^{3}.CH^{3}(OH)^{4}O^{2}$, welche schwer in Wasser, leicht in Aetzalkalien (mit purpurrother Farbe), Alkohol und Eisessig löslich sind. Bringt man Barbaloïn in wässeriger Lösung mit Bromwasser im Ueberschusse zusammen, so erhält man einen starken, gelben Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen, durch Umkrystallisation aus Alkohol leicht in gelbe Krystallnadeln verwandelt werden kann. Dieselben bestehen im Wesentlichen aus Tribromaloïn: $C^{16}H^{15}Br^{3}O^{7}$. Durch Einwirkung von Chlor scheint ein Trichloraloïn: $C^{16}H^{15}Cl^{3}O^{7}$, gebildet zu werden. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Barbaloïn eine geringe Menge von Methylanthracen: $C^{14}H^{9}.CH^{3}$ (s. S. 792).

Das Barbaloïn findet als Abführmittel arzneiliche Anwendung.

Socaloïn: nach Flückiger $C^{34}H^{38}O^{15} + 3H^{2}O$, nach Tilden $C^{16}H^{18}O^{7}$, nach Sommaruga und Egger $C^{15}H^{16}O^{7}$, wird am geeignetsten aus der Zanzibar-Aloë dargestellt, indem man dieselbe wiederholt mit kaltem Alkohol von 0,960 specif. Gewicht zerreibt und die Masse auspresst. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol derselben Concentration kann der verbleibende Rückstand leicht in Krystalle verwandelt werden. Das Socaloïn bildet kleine Prismen, die sich bei 15,5° C. in 90 Thln. Wasser, 9 Thln. Essigäther und 380 Thln. Aether lösen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Chrysamminsäure, bei der Oxydation mit Chromsäure Aloxanthin.

Nataloïn: nach Tilden $C^{25}H^{28}O^{11}$, nach Sommaruga und Egger $C^{16}H^{18}O^{7}$, wird nach Flückiger aus Natal-Aloë gewonnen, indem man dieselbe mit Alkohol von 0,820 specif. Gewicht, der auf 48° C. erwärmt ist, zerreibt, den nach dem Erkalten verbleibenden Rückstand mit wenig kaltem Alkohol wäscht und ihn endlich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Nataloïn kann auch durch Extraction der Natal-Aloë mit Wasser und Umkrystallisiren des verbleibenden Rückstandes aus heissem Alkohol gewonnen werden. Es bildet blassgelbe Krystalle, die unter dem Mikroskope als rechtwinklige Tafeln erscheinen. Es löst sich in 60 Thln. Alkohol von 0,820 specif. Gewicht, 230 Thln. absoluten Alkohols, 50 Thln. Essigäther und 1236 Thln. Aether. Bei der Oxydation liefert es weder Chrysamminsäure, noch Aloxanthin.

Die alkoholische Lösung obiger drei Aloïne wird durch Eisenchlorid schmutzig braungrün gefärbt; Ammoniak färbt die alkoholische Lösung des Nataloïns carminroth, die des Socaloïns und Barbaloïns braunroth. Trägt man eine geringe Menge Socaloïn in einen Tropfen kalter Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht ein, so findet kaum eine Veränderung statt, wogegen Barbaloïn und Nataloïn eine carminrothe, bei dem Nataloïn sehr beständige, Färbung hervorrufen. Löst man wenig Nataloïn in concentrirter Schwefelsäure und führt einen mit rauchender Salpetersäure befeuchteten Glasstab darüber, so färbt sich die Lösung blau; Barbaloïn und Socaloïn verändern sich bei der gleichen Behandlung wenig (Histed-Flückiger).

Kosin: $C^{31}H^{38}O^{10}$.

Syn.: Koseïn, Koussin, Kusseïn.

Mit obigen Namen wird der Bitterstoff der Kussoblüthen, der nach der Blüthezeit gesammelten weiblichen Blüthen der *Hagenia abyssinica*, eines der Familie der Rosaceen angehörenden Baumes, bezeichnet. Zur Darstellung desselben werden die mit Kalkmilch eingetrockneten zerkleinerten Kussoblüthen

wiederholt mit heissem Alkohol extrahirt, die filtrirten Auszüge mit einander gemischt, durch Destillation von Alkohol befreit und aus der zurückbleibenden Flüssigkeit nach abermaliger Filtration das Kosin durch Uebersättigen mit Essigsäure abgeschieden. Das auf diese Weise dargestellte Präparat, welches nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen unter dem Namen Bedall'sches Koussin oder als *Kosinum amorphum* als Bandwurmmittel in den Handel gebracht wird, ist ein grauweisses, unter dem Mikroskope betrachtet krystallinisches Pulver von starkem, eigenthümlichem Geruche der Kussoblüthen und von sehr bitterem, kratzendem, lange anhaltendem Geschmacke. Dasselbe zeigt saure Reaction und besitzt im hohen Maasse die wurmtreibende Wirkung der Kussoblüthen. In kaltem und warmem Wasser ist es nur wenig löslich; in letzterem ballt es sich harzartig zusammen. Von Alkohol, Aether und ätzenden Alkalien wird es leicht gelöst, weniger von Petroleumäther. Das Bedall'sche Koussin ist kein einheitlicher Körper, sondern eine Gemenge des eigentlichen, krystallisirbaren Kosins: $C^{31}H^{38}O^{10}$, mit harzartigen Substanzen und anorganischen Körpern (1 bis 1,5 Proc. Asche liefernd). Bei langsamer Abkühlung heiss gesättigter Lösungen des amorphen Kosins in Alkohol von 95 bis 96 Proc. oder in Eisessig scheidet sich die reine Verbindung in Krystallen aus, welche durch Umkrystallisation aus den gleichen Lösungsmitteln leicht zu reinigen sind.

Das reine Kosin bildet schwefelgelbe, geruch- und geschmacklose, bei 142° C. schmelzende, nadelförmige, dem rhombischen System angehörende Krystalle von neutraler Reaction. In Wasser, selbst in heissem, ist es nahezu unlöslich, dagegen wird es reichlich aufgenommen von Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weniger reichlich von kaltem Alkohol und von Eisessig. 1000 Thle. Alkohol von 95 bis 96 Proc. lösen bei 12° C. nur 2,3 Thle. Kosin. Die Lösungen des Kosins zeigen kein Rotationsvermögen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Kosin bei 15° C. mit gelblicher Farbe ohne Zersetzung auf (1:2) und krystallisirt beim Abkühlen der Lösung in wohl ausgebildeten Nadeln wieder aus. Bei längerem Stehen nimmt die Lösung zunächst eine tief gelbe, dann bräunliche und endlich schön scharlachrothe Farbe an. Letztere Färbung tritt sogleich auf, wenn man jene Lösung gelinde erwärmt; in diesem Falle macht sich gleichzeitig ein Geruch nach Isobuttersäure bemerkbar. Die kalt gesättigte alkoholische Lösung des Kosins wird durch alkoholische Eisenchloridlösung zunächst wenig verändert, nach kurzer Zeit jedoch bleibend roth gefärbt. Die gleiche Färbung tritt ein, wenn die Lösung des Kosins in verdünnten, wässerigen, ätzenden oder kohlensauren Alkalien längere Zeit sich selbst überlassen oder gelinde erwärmt wird.

Als Kamalin kommt eine rothgelbe, krystallinische Masse im Handel vor, welche aus dem durch Petroleumäther entfetteten Kamala, den von den Früchten der *Rottlera tinctoria s. Mallotus philippinensis* abgeriebenen rothen Drüsen, durch Auskochen mit Alkohol dargestellt werden soll. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Alkohol, Aether oder Eisessig lassen sich aus jenem käuflichen Kamalin feine, nadelförmige, nur wenig gefärbte Krystalle isoliren, welche vielleicht identisch sind mit dem von Anderson als Rottlerin: $C^{11}H^{10}O^{3}$, bezeichneten Körper. Beim Erhitzen des käuflichen Kamalins mit Natronkalk oder Zinkstaub resultirt ein öliges, angenehm riechendes, allmälig erstarrendes Liquidum, aus welchem durch Lösen in heissem Alkohol ein in glänzenden Blättchen krystallisirender, bisher jedoch nicht näher untersuchter Körper isolirt werden kann. Auch das Rottleraroth, der rothe Farbstoff der Kamala, sowie die übrigen in derselben enthaltenen Stoffe, sind bis jetzt kaum bekannt.

Digitalin.

Mit dem Namen „Digitalin“ pflegt das wirksame Princip der kurz vor der Blüthe gesammelten Blätter der wildwachsenden *Digitalis purpurea* bezeichnet zu werden. Die betreffenden Präparate tragen jedoch meist durchaus keinen einheitlichen Charakter, sondern bilden Gemenge verschiedener Digitalisbestandtheile und zum Theil auch deren Zersetzungsproducte. Die Art und das Mengenverhältniss der in den käuflichen, als Digitalin bezeichneten Präparaten enthaltenen Bestandtheile ist je nach der Darstellungsweise ein sehr verschiedenes. Das Gleiche gilt von den chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften derselben. Ist auch die Wirkungsweise der verschiedenen Digitaline qualitativ annähernd die gleiche — verlangsamende Action auf die Herzthätigkeit —, so walten doch quantitativ wesentliche Wirkungsdifferenzen ob. Bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften zerfallen die Handelsproducte in ein amorphes, in Wasser und Alkohol leicht, in Chloroform aber schwer lösliches Präparat: Deutsches Digitalin, — und in ein mehr oder minder krystallinisches oder krystallisirtes, in Wasser und in Alkohol schwer lösliches, in Chloroform dagegen leicht lösliches Product: Französisches Digitalin oder Digitalin von Homolle und Digitalin von Nativelle —. Von diesen Präparaten übt das Digitalin von Nativelle oder das krystallisirte Digitalin physiologisch die stärkste Wirkung aus. Ihrer chemischen Natur nach gehören die Digitalisbestandtheile, welche sämmtlich stickstofffrei sind, theils zur Gruppe der Bitterstoffe, theils zu der der Glycoside.

Digitalin von Nativelle. Zur Darstellung dieses Präparats werden 1000 g gepulverter Digitalisblätter mit 1000 g Wasser, in welchem zuvor 250 g neutralen Bleiacetats gelöst sind, innig gemengt und nach 24stündigem Stehen in einem Verdrängungsapparat mit Alkohol von 50 Proc. erschöpft. Der erhaltene Auszug wird alsdann mit einer gesättigten wässerigen Lösung von 40 g Natriumbicarbonat versetzt, durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand auf 2000 g eingedampft und nach dem vollständigen Erkalten mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt. Nach vollständiger Klärung wird die ausgeschiedene Masse gesammelt, abgepresst, in 1000 g Alkohol von 80 Proc. fein suspendirt, die Mischung hierauf zum Sieden erhitzt und mit 10 g Bleiacetat versetzt. Die nach dem Erkalten filtrirte Flüssigkeit wird sodann mit 50 g gepulverter Thierkohle versetzt, durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit der Kohle eingetrocknet, zerrieben und im Verdrängungsapparate mit Chloroform erschöpft. (Im Rückstande verbleibt das Digitin.) Die Chloroformlösung liefert beim Verdunsten Rohdigitalin, gemengt mit Harz und Fett. Zur Reinigung desselben löst man es unter Erwärmen in 100 g Alkohol von 90 Proc., setzt 1 g Bleiacetat, gelöst in möglichst wenig Wasser, und 10 g gereinigter, feinkörniger Thierkohle zu, lässt das Gemisch 10 Minuten lang sieden, filtrirt nach dem Erkalten und Absetzen und wäscht den Rückstand mit Alkohol nach. Nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibt alsdann das Digitalin gemengt mit etwas Fett als krystallinische Masse zurück. Löst man letztere hierauf in 10 g Alkohol von 90 Proc., fügt der Lösung noch 5 g Aether und 15 g Wasser zu und schüttelt die Mischung tüchtig durch, so bilden sich in der Ruhe zwei Schichten, von denen die obere, gefärbte, das Fett, die untere, nicht gefärbte, dagegen das Digitalin enthält. Beim freiwilligen Verdunsten letzterer Lösung scheidet sich das Digitalin in Krystallen aus, die

durch Waschen mit Aether nahezu farblos werden. Um das Digitalin vollkommen weiss zu erhalten, löst man es nochmals in der 20fachen Menge Chloroform, verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne, löst hierauf den Rückstand in 30 g Alkohol von 90 Proc., setzt 5 g gekörnter Thierkohle zu, kocht 10 Minuten lang, filtrirt und lässt die Flüssigkeit von Neuem freiwillig verdunsten. Eine weitere Reinigung der abermals ausgeschiedenen Krystalle kann noch dadurch bewirkt werden, dass man sie in 8 Thln. heissen Alkohols von 90 Proc. löst, die Lösung mit 4 Thln. Aether und 8 Thln. Wasser versetzt und die klare Mischung zur Krystallisation bei Seite stellt. Die Ausbeute an krystallisirtem Digitalin beträgt 0,1 Proc. der von der zweijährigen Pflanze, unmittelbar vor der Blüthe, gesammelten Blätter.

Das krystallisirte Digitalin bildet weisse, feine, lockere, glänzende, zu Gruppen oder Büscheln vereinigte Nadeln von neutraler Reaction. Es ist geruchlos und entwickelt erst langsam einen bitteren, an die Pflanze erinnernden Geschmack. In Wasser, selbst in kochendem, ist es kaum löslich, auch Aether und Benzol lösen nichts davon auf. Von Alkohol von 90 Proc. erfordert es bei 15° C. 12 Thle., bei Siedehitze nur 6 Thle. zur Lösung; in Chloroform ist es sehr leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe auf, die durch Bromdampf in Johannisbeerroth übergeht. Salpetersäure löst es zunächst ohne Färbung auf; alsbald tritt jedoch eine Gelbfärbung der Lösung ein. Salzsäure löst es mit grünlichgelber, allmälig in Smaragdgrün übergehender Farbe. Das nach der obigen, Nativelle'schen Vorschrift bereitete krystallisirte Digitalin besteht im Wesentlichen, vielleicht auch nahezu vollständig aus dem am stärksten wirkendem Digitalisbestandtheile, dem Digitoxin: $C^{31}H^{32}O^{7}$ (nach Schmiedeberg).

Digitalin von Homolle. Zur Bereitung dieses Digitalins erschöpft man gepulverte Digitalisblätter mit Alkohol von 40 bis 50 Proc., versetzt die Auszüge mit Bleiessig im geringen Ueberschusse, filtrirt und macht das Filtrat mit concentrirter Sodalösung schwach alkalisch. Nach abermaliger Filtration wird der Alkohol durch Destillation entfernt, der Rückstand zum dünnen Syrup eingedampft und nach dem Erkalten mit so viel Gerbsäurelösung versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Das nach 24 Stunden als braune, pechartige Masse ausgeschiedene gerbsaure Digitalin wird alsdann mit lauwarmem Wasser einige Male abgewaschen, hierauf mit der gleichen Gewichtsmenge fein zerriebener Bleiglätte innig gemischt, im Wasserbade getrocknet und mit Alkohol von 90 Proc. heiss extrahirt. Der blassgelb gefärbte Auszug ist sodann mit reiner Thierkohle zu entfärben und die nach dem freiwilligen Verdunsten der farblosen Lösung zurückbleibende, gelblich-weisse, krystallinische Masse durch Extrahiren mit Aether noch von geringen Mengen Fett und anderen Substanzen zu befreien.

Das nach obigen Angaben dargestellte Homolle'sche Digitalin bildet weisse oder gelblich-weisse, geruchlose Warzen oder Schuppen von neutraler Reaction und höchst bitterem Geschmacke. Es löst sich in 2000 Thln. kalten und 1000 Thln. kochenden Wassers. In Alkohol von 90 Proc. und in Eisessig ist es leicht löslich, schwer löslich dagegen in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit braunschwarzer Farbe, die allmälig in Braunroth und zuletzt in Carmoisinroth übergeht. Von concentrirter Salzsäure wird es anfänglich mit gelblicher Farbe gelöst, dieselbe geht jedoch bald in Smaragdgrün über. Das Homolle'sche Digitalin besteht nach Schmiedeberg aus einem Gemenge von Digitoxin, *Digitalin* und Digitogenin (s. unten), worunter das *Digitalin* besonders vorwaltet.

Deutsches Digitalin. Die Darstellung dieses Präparats entspricht im Allgemeinen der des Homolle'schen Digitalins; sie unterscheidet sich davon nur dadurch, dass das nach jener Vorschrift schliesslich resultirende Digitalin noch mit Wasser extrahirt und die hierbei erzielte wässerige Lösung bei mässiger Wärme verdunstet wird. Letzterer Verdunstungsrückstand, also der wasserlösliche Theil des Homolle'schen Digitalins, bildet das sogenannte deutsche Digitalin.

Das deutsche Digitalin bildet ein gelblich-weisses, luftbeständiges, amorphes Pulver von neutraler Reaction und intensiv bitterem Geschmacke. In kaltem und in warmem Wasser sowie in Alkohol ist es leicht löslich; Aether und Chloroform lösen nur sehr wenig davon auf. Die wässerige Lösung desselben schäumt, wenn sie stark geschüttelt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit röthlich-brauner, nach längerer Zeit in Kirschroth übergehender Farbe. Rührt man die frisch bereitete Lösung mit einem Glasstäbchen um, welches zuvor in Bromwasser oder in eine Lösung von 1 Thl. Aetzkali und 5 Thln. Wasser, zu welcher soviel Brom zugesetzt ist, dass sie dauernd gelb gefärbt erscheint, eingetaucht war, so tritt sofort eine violett-rothe, sehr charakteristische Färbung auf. Von starker Salzsäure wird es mit gelbgrüner Farbe gelöst. Den Hauptbestandtheil des deutschen Digitalins bildet nach Schmiedeberg das Digitaleïn; ausser letzterer Verbindung enthält es wechselnde Mengen der übrigen Digitalisbestandtheile, des Digitonins, *Digitalins*, Digitoxins etc. und vielleicht auch von deren Zersetzungsproducten.

Das Digitoxin: $C^{31}H^{32}O^{7}$ *), der wirksamste Digitalisbestandtheil, aus welchem, wie bereits erwähnt, im Wesentlichen das krystallisirte Digitalin von Nativelle besteht, bildet farblose, perlmutterglänzende Nadeln, die in Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Aether schwer löslich, in Alkohol und Chloroform leicht löslich sind. Salzsäure löst es beim Kochen mit gelbgrüner Farbe. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit bräunlicher oder grünlichbrauner Farbe gelöst; ein Zusatz von Brom bedingt keine weitere Veränderung. Beim Kochen mit sehr verdünnten Säuren in alkoholischer Lösung wird es ohne Bildung von Zucker in das amorphe Toxiresin verwandelt.

Digitonin: $C^{31}H^{52}O^{17}$ *), wird dem deutschen Digitalin durch ein Gemisch gleicher Volumtheile Chloroform und absoluten Alkohols entzogen und aus dieser Lösung durch Aether gefällt. Es ist eine weisse, amorphe, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in Aether, Chloroform und Benzol unlösliche Masse. Die wässerige Lösung desselben schäumt ähnlich wie Saponinlösung. Concentrirte Salzsäure löst es ohne Färbung auf, bei anhaltendem Kochen nimmt jedoch die Lösung unter Abscheidung von Flocken eine granat- bis violettrothe Färbung an. Die gleiche Färbung wird durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 2 bis 3) hervorgerufen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother Farbe auf, die durch Zusatz von Brom nicht wesentlich verändert wird. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es unter Rothfärbung in Zucker und zwei amorphe Körper, das Digitoresin und das Digitoneïn, gespalten. Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Schwefel- oder Salzsäure geht das Digitonin in das krystallinische Digitogenin über. Digitoresin und Digitoneïn liefern die gleiche Verbindung. Bei der Gährung des gelösten Digitonins bildet sich ein krystallisirbarer, in Chloroform löslicher Körper, das Paradigitogenin.

---

*) Nach Schmiedeberg.

Digitalin: $(C^5H^8O^2)^n$ *), ist nur zu 2 bis 3 Proc. im deutschen Digitalin enthalten. Es scheidet sich aus alkoholischer Lösung in farblosen, krystallinischen Drusen ab, welche schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind. In Alkohol ist es leicht, in Aether und Chloroform schwer löslich. Von kochender Salzsäure wird es mit gelbgrüner, von concentrirter Schwefelsäure und etwas Brom mit rother Farbe gelöst. In alkoholischer Lösung wird es durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und amorphes Digitaliresin gespalten.

Digitaleïn *), der Hauptbestandtheil des deutschen Digitalins, ist eine gelbliche, amorphe Masse, die sich in Wasser in jedem Mengenverhältnisse zu einer schäumenden Flüssigkeit löst. Auch in absolutem Alkohol ist es leicht löslich, wenig dagegen in Chloroform. Von concentrirter Salzsäure wird es mit hellgelber, von concentrirter Schwefelsäure und Brom mit violettrother Farbe gelöst. Seiner chemischen Natur nach ist es ein Glycosid.

Digitin, passives Digitalin oder *Substance crystallisée inerte*, nennt Nativelle einen in farblosen, geschmacklosen Nadeln krystallisirenden Digitalisbestandtheil, welcher keine Wirkung auf den Organismus ausübt. In Wasser, Aether und Chloroform ist es kaum löslich; heisser Alkohol löst es leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf.

Die von Walz als *Digitalin*, Digitaloin oder Digitaloinsäure, Digitalacrin und Digitalosamin bezeichneten Digitalisbestandtheile, ebenso die Spaltungsproducte des *Digitalins*, das Digitaletin, Paradigitaletin und Digitaliretin dürften kaum als chemische Individuen zu betrachten sein. Aehnliches gilt von dem *Digitaline* von Kosmann und dessen Spaltungsproducten, dem Digitaliretin und der Digitalinsäure.

In dem Samen der *Digitalis purpurea* ist nach Nativelle eine ebenfalls als Digitaleïn bezeichnete, amorphe Substanz enthalten, deren physiologische Wirkung der des Digitalins ähnlich ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung soll nahezu der Formel $(C^2H^4O)^n$ entsprechen. Dieselbe löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether. Beim Erhitzen mit Salzsäure liefert sie eine grün gefärbte Lösung.

Zum Nachweise des Digitalins, bezüglich der Digitalisbestandtheile in forensisch-chemischen Fällen versetzt man nach Dragendorff das zerkleinerte Untersuchungsobject mit so viel Eisessig, dass die Menge desselben annähernd der des vorhandenen Wassers gleichkommt und verdünnt nach einiger Zeit das Gemisch mit Wasser zum dünnen Breie. Flüssigkeiten sind eventuell zuvor zur Extractconsistenz einzudampfen. Nach 24stündigem Stehen bei 40 bis 50° C. versetzt man alsdann die Masse mit dem dreifachen Volum Alkohol, digerirt abermals 24 Stunden, colirt hierauf, destillirt den Alkohol von der filtrirten Flüssigkeit ab und schüttelt den abermals filtrirten Rückstand wiederholt bei 40° C. mit Benzol aus. Die Benzolauszüge sind jedoch erst nach jedesmaligem Erkalten abzuheben, alsdann mit destillirtem Wasser zu waschen und nach dem Filtriren zu verdunsten. Die gleiche Operation ist mit der durch Benzol erschöpften Flüssigkeit hierauf mit Chloroform auszuführen. Um die Verdunstungsrückstände der Benzol- und Chloroformauszüge auf Digitalin zu prüfen, bedient man sich einestheils des physiologischen Verhaltens, anderentheils besonders des Verhaltens gegen Schwefelsäure und Bromwasser (vergl. deutsches Digitalin). Letztere Reaction wird zwar durch das Delphinin, bezüglich das Delphinoidin (s. S. 966), ebenfalls hervorgerufen,

*) Nach Schmiedeberg.

jedoch werden jene Basen nur der alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform, Benzol etc. entzogen, während das Digitalin aus essigsaurer Lösung vollständig von Chloroform und von Amylalkohol, theilweise auch von Aether und Benzol aufgenommen wird. Petroleumäther entzieht der sauren Lösung kein Digitalin.

Pikrotoxin: $C^{30}H^{34}O^{13}$.

Syn.: Picrotoxinum, Pikrotoxinsäure (Cocculin).

Das Pikrotoxin bildet den wirksamen Bestandtheil der Kokkelskörner, der Früchte von *Menispermum Cocculus*. Zur Darstellung desselben kocht man die grob gepulverten, eventuell durch warmes Auspressen von der Hauptmenge des vorhandenen Fettes befreiten Kokkelskörner wiederholt mit Wasser aus, versetzt die colirten heissen Auszüge mit einer zur Ausfällung genügenden Menge Bleiacetatlösung, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und engt die abermals filtrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystallmassen werden alsdann durch Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Wasser möglichst von der Mutterlauge befreit und hierauf durch Umkrystallisiren, zunächst aus kochendem Wasser und schliesslich aus siedendem starkem Alkohol, unter Anwendung von etwas Thierkohle, gereinigt. Das dem Rohpikrotoxin beigemengte Cocculin bleibt bei dem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol ungelöst. Das Pikrotoxin kann auch in der Weise aus den möglichst entfetteten Kokkelskörnern gewonnen werden, dass man dieselben zweimal mit heissem Alkohol auszieht, von diesen Auszügen den Alkohol abdestillirt, den Rückstand durch Schütteln mit Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff entfettet und die ausgeschiedenen Krystallmassen durch wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Wasser reinigt.

Das Pikrotoxin krystallisirt in farblosen, meist sternförmig gruppirten, bei 199 bis 200° C. schmelzenden Nadeln. Es ist geruchlos, reagirt neutral, besitzt intensiv bitteren Geschmack und übt giftige Wirkung auf den Organismus aus. In kaltem Wasser ist das Pikrotoxin ziemlich schwer löslich; kochendes Wasser, ebenso Alkohol lösen dagegen reichliche Mengen davon auf. In Aether ist es nur wenig löslich; von Chloroform, Amylalkohol, Eisessig, wässerigen ätzenden Alkalien und von Ammoniak wird es ziemlich leicht gelöst. Starken Basen gegenüber verhält es sich wie eine schwache Säure; die betreffenden Verbindungen zeichnen sich jedoch durch Unbeständigkeit und mangelnde Krystallisationsfähigkeit aus. Concentrirte Schwefelsäure löst das Pikrotoxin mit orangerother Farbe, die durch eine Spur Kaliumdichromat in Violett, durch etwas mehr Kaliumdichromat in Braun übergeführt wird. Mischt man das Pikrotoxin mit der dreifachen Menge Salpeter, durchfeuchtet das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure und setzt alsdann starke Natronlauge im Ueberschusse zu, so tritt eine intensive Rothfärbung ein — Langley'sche Reaction —. Fehling'sche Kupferlösung sowie ammoniakalische Silberlösung werden in der Wärme durch Pikrotoxin reducirt. Wird das Pikrotoxin direct oder in wässeriger oder ätherischer Lösung mit Brom behandelt, so wird es zunächst in Pikrotoxinin und Pikrotin (s. unten) gespalten; von diesen Körpern wird jedoch der erstere sofort in Monobrompikrotoxinin: $C^{15}H^{15}BrO^{6}$, verwandelt, während der letztere fast unverändert bleibt. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kalihydrat werden aus dem Pikrotoxin harzartige Körper, Spuren phenolartiger Verbindungen, Essigsäure,

Ameisensäure und Oxalsäure gebildet. Beim Erhitzen mit Natronkalk oder mit Zinkstaub entsteht neben öligen Producten Aceton. Wird das Pikrotoxin wiederholt anhaltend mit der 20 fachen Menge Benzol gekocht, so wird es gespalten in Pikrotoxinin: $C^{15}H^{16}O^{6}$, und Pikrotin: $C^{15}H^{18}O^{7}$:

$$C^{30}H^{34}O^{13} = C^{15}H^{16}O^{6} + C^{15}H^{18}O^{7}.$$

Von diesen Spaltungsproducten geht das Pikrotoxinin in Lösung, während das Pikrotin fast vollständig ungelöst bleibt.

Das Pikrotoxinin krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in farblosen, bei 200 bis 201° C. schmelzenden, stark giftig wirkenden Tafeln, von denen 100 Thle. Wasser bei 15 bis 18° C. 0,138 bis 0,148 Thle.; 100 Thle. Benzol bei 21 bis 22° C. 0,346 bis 0,359 Thle. lösen. Gegen Schwefelsäure und gegen Salpeter, Schwefelsäure und Natronlauge verhält es sich wie das Pikrotoxin.

Das Pikrotin bildet feine weisse, bei 240 bis 245° C. schmelzende, nicht giftige Nadeln, von denen 100 Thle. Wasser bei 15 bis 18° C. 0,153 bis 0,159 Thle.; 100 Thle. Benzol bei 21 bis 22° C. 0,0199 bis 0,0226 Thle. lösen. Concentrirte Schwefelsäure färbt es erst nach längerer Zeit blassgelb; bei der Behandlung mit Salpeter, Schwefelsäure und Natronlauge tritt keine Rothfärbung, sondern nur Gelbfärbung ein.

Für den Nachweis des Pikrotoxins in gerichtlich-chemischen Fällen ist es von Wichtigkeit, dass dasselbe aus neutraler und saurer Lösung nur von Aether, Chloroform und Amylalkohol, nicht dagegen von Benzol und Petroleumäther aufgenommen wird. Der alkalischen Lösung wird das Pikrotoxin durch jene Lösungsmittel nicht entzogen.

Um das Pikrotoxin im Biere nachzuweisen, dampft man dasselbe nach Neutralisation mit gebrannter Magnesia zum Syrup ein, digerirt denselben mit dem vier- bis fünffachen Volumen Alkohol, verdunstet den alkoholischen Auszug, löst den Rückstand in heissem Wasser, filtrirt durch ein angefeuchtetes Filter und schüttelt das Filtrat nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure wiederholt mit Aether aus. Der Verdunstungsrückstand der Aetherauszüge ist eventuell nochmals mit heissem Wasser aufzunehmen, zu filtriren und abermals zu verdunsten oder von Neuem mit Aether auszuschütteln. Zur qualitativen Erkennung des Pikrotoxins dient seine grosse Krystallisationsfähigkeit, sein bitterer Geschmack, seine physiologische Wirkung, sowie sein Verhalten gegen Schwefelsäure und das Langley'sche Reagens (s. oben). Der Nachweis des Pikrotoxins in anderen Untersuchungsobjecten ist in einer ähnlichen Weise zu führen, wie der im Biere.

Das Cocculin: $C^{19}H^{26}O^{10}$ (Anamirtin), welches neben Pikrotoxin sich in kleiner Menge in den Kokkelskörnern findet (s. oben), bildet feine, weisse, geschmacklose Nadeln, welche schwer in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether sind. Concentrirte Schwefelsäure färbt es nur blassgelb; die Langley'sche Reaction liefert es nicht.

Cotoïn: $C^{22}H^{18}O^{6}$, ist neben Dicotoïn: $C^{44}H^{34}O^{11}$, in der ächten Cotorinde, einer aus Bolivia eingeführten, anscheinend von einer Laurinee abstammenden Drogue, enthalten (circa 1,5 Proc.). Zur Darstellung desselben wird die gröblich gepulverte Rinde mit kaltem Aether extrahirt, dieser Auszug mit Petroleumäther, welcher eine schwarzbraune, ölig-harzige Substanz abscheidet, vermischt und die geklärte Flüssigkeit alsdann der Verdunstung überlassen. Aus jener ölig-harzigen Masse kann durch Auskochen mit Kalkwasser und Versetzen der erzielten Lösung mit Salz- oder Essigsäure noch Cotoïn isolirt werden. Das Rohcotoïn ist durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, zu reinigen. Das Cotoïn bildet blassgelbe,

neutral reagirende, bei 130° C. schmelzende Prismen oder Tafeln von beissend-scharfem Geschmacke. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, nahezu unlöslich in Petroleumäther. Auch von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es gelöst, jedoch durch Säuren aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. In Wasser, selbst in kochendem, ist es nur schwer löslich. Sein Staub verursacht Niesen und Reiz zum Husten. Concentrirte Salpetersäure färbt das Cotoïn allmälig blutroth, concentrirte Schwefelsäure braungelb. Seine wässerige Lösung reducirt in der Kälte Gold- und Silbersalze, in der Wärme Fehling'sche Kupferlösung. Durch Einwirkung von starker Salzsäure oder von schmelzendem Kalihydrat wird es unter Bildung von Benzoësäure zersetzt. Bei wiederholter Behandlung des Rohcotoïns mit kochendem Wasser entsteht das anhydridartige Dicotoïn: $C^{44}H^{34}O^{11}$, welches in blätterigen, bei 74 bis 77° C. schmelzenden Krystallen sich abscheidet.

Paracotoïn: $C^{19}H^{12}O^{6}$, findet sich neben Oxyleucotin: $C^{34}H^{32}O^{12}$, Leucotin: $C^{34}H^{32}O^{10}$, Dibenzoylhydrocoton: $C^{32}H^{32}O^{8}$, Hydrocotoïn: $C^{15}H^{14}O^{4}$, Piperonylsäure: $C^{8}H^{6}O^{4}$ (s. S. 990), und ätherischem Oel in der Paracotorinde. Zur Darstellung dieser Verbindungen wird die Paracotorinde mit Aether extrahirt, der Aether von den Auszügen abdestillirt und der allmälig krystallinisch erstarrende Rückstand nach dem Abpressen der fractionirten Krystallisation aus heissem Alkohol unterworfen. Das hierbei sich zuerst ausscheidende Paracotoïn bildet blassgelbe, sublimirbare, bei 152° C. schmelzende, neutral reagirende, geschmacklose Blättchen. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich in Aether, Chloroform und siedendem Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es mit gelbbrauner Farbe. Beim Kochen mit Kalilauge liefert das Paracotoïn farblose, bei 82 bis 83° C. schmelzende, nach Cumarin riechende Blättchen von Paracumarhydrin: $C^{9}H^{8}O^{3}$, sowie Paracotoïnsäure: $C^{19}H^{14}O^{7}$, eine gelbe, amorphe, bei 108° C. schmelzende Masse.

Das Leucotin: $C^{34}H^{32}O^{10}$, wird dem krystallinischen Gemenge obiger Stoffe, deren Hauptmenge es bildet, durch wenig Eisessig entzogen. Es krystallisirt in weissen, leichten, bei 97° C. schmelzenden, neutral reagirenden Prismen, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelgelber, concentrirte Salpetersäure mit blaugrüner Farbe. Durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat werden gebildet Benzoësäure, Protocatechusäure, Ameisensäure, Cotogenin: $C^{14}H^{14}O^{5}$, welches in weissen, bei 143° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, und flüchtiges, bei 48 bis 49° C. schmelzendes Hydrocoton: $C^{18}H^{24}O^{6}$.

Oxyleucotin: $C^{34}H^{32}O^{12}$, bildet grosse, weisse, bei 133,5° C. schmelzende Prismen, die unlöslich in Kali- und Natronlauge, schwer löslich in kaltem Aether und Chloroform, leicht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig sind. Concentrirte Salpetersäure färbt sich damit blaugrün. Schmelzendes Kalihydrat zerlegt es in Benzoësäure, Protocatechusäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Hydrocoton und Cotogenin (s. oben).

Dibenzoylhydrocoton: $C^{32}H^{32}O^{8}$, krystallisirt in weissen, wetzsteinförmigen, bei 113° C. schmelzenden, destillirbaren Prismen, die sich leicht in kochendem Alkohol, Aether und Chloroform lösen. Schmelzendes Kalihydrat spaltet es in Benzoësäure und Hydrocoton (s. oben).

Hydrocotoïn: $C^{15}H^{14}O^{4}$, bildet blassgelbe, grosse, bei 98° C. schmelzende Prismen, welche leicht in Aether und in Chloroform löslich sind. Concentrirte Salzsäure führt es in Benzoësäure und Chlormethyl über.

Das Cotoïn und Paracotoïn sind als Mittel gegen Diarrhoë und *Cholera nostras* empfohlen worden.

Das ätherische Oel der Paracotorinde ist ein farbloses, angenehm riechendes Liquidum von 0,9275 specif. Gew. Dasselbe enthält α-Paracoten: $C^{12}H^{18}$ (Siedep. 160° C.), β-Paracoten: $C^{11}H^{18}$ (Siedep. 170 bis 172° C.), α-Paracotol: $C^{15}H^{24}O$ (Siedep. 220 bis 222° C.), β-Paracotol: $C^{28}H^{40}O^{2}$ (Siedep. 236° C.) und γ-Paracotol: $C^{28}H^{40}O^{2}$ (Siedep. 240 bis 242° C.).

Athamantin: $C^{24}H^{30}O^{7}$, findet sich in der Wurzel und in dem Samen (nicht in den Blättern) von *Athamanta Oreoselinum s. Peucedanum Oreoselinum*. Zur Darstellung desselben wird die getrocknete Wurzel oder der Samen mit Alkohol ausgezogen, der Verdunstungsrückstand der filtrirten Auszüge mit der achtfachen Menge Aether aufgenommen, diese Lösung mit Thierkohle entfärbt und alsdann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die hierbei zurückbleibende, allmälig körnig-krystallinisch erstarrende Masse ist durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol zu reinigen. Das Athamantin krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, zuweilen auch in grossen, farblosen Säulen oder Quadratoctaëdern. Es riecht, namentlich beim Erwärmen, ranzig-seifenartig und zeigt einen ranzigen, etwas bitteren Geschmack. Es schmilzt bei 79° C. In Wasser ist es nicht löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether, sowie in fetten und ätherischen Oelen. Durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome, oder durch Kochen mit starker Salzsäure wird es in Oreoselon: $C^{14}H^{12}O^{4}$ (s. Peucedanin), und Valeriansäure: $C^{5}H^{10}O^{2}$, gespalten. Die gleiche Spaltung wird durch wässerige ätzende Alkalien bewirkt:

$$C^{24}H^{30}O^{7} + H^{2}O = C^{14}H^{12}O^{4} + 2\,C^{5}H^{10}O^{2}.$$

Laserpitin: $C^{15}H^{22}O^{4}$, kommt in der weissen Enzianwurzel, der Wurzel von *Laserpitium latifolium* (1,5 Proc.) vor. Behufs Gewinnung dieses Bitterstoffs erschöpft man die zerkleinerte Wurzel in der Wärme mit Petroleumäther, befreit die filtrirten Auszüge durch Destillation von dem grössten Theile des Lösungsmittels und überlässt den Rückstand in flachen Gefässen der Krystallisation. Durch Absaugen und Pressen des sich abscheidenden Krystallbreies und Umkrystallisiren aus siedendem Petroleumäther ist das Rohlaserpitin leicht zu reinigen. Das Laserpitin bildet grosse, farblose, glänzende, monokline Krystalle, welche bei 118° C. schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, verdünnten Aetzalkalien und Säuren, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In Alkohol ist es etwas schwerer löslich als in letzteren Lösungsmitteln; Petroleumäther löst es nur beim Sieden. Die alkoholische Lösung besitzt bitteren Geschmack. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit kirschrother Farbe gelöst. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt das Laserpitin in amorphes Laserol: $C^{20}H^{30}O^{5}$, und in Angelicasäure: $C^{5}H^{8}O^{2}$:

$$2\,C^{15}H^{22}O^{4} + H^{2}O = C^{20}H^{30}O^{5} + 2\,C^{5}H^{8}O^{2}.$$

Peucedanin: $C^{14}H^{10}(CH^{3})^{2}O^{4}$ (Imparatorin), ist in der Wurzel von *Peucedanum officinale* und der mehrjährigen Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* enthalten. Zur Darstellung erschöpft man die zerkleinerten Wurzeln bei gelinder Wärme mit Alkohol von 90 Proc., befreit die Auszüge durch Destillation von Alkohol und überlässt den syrupartigen Rückstand der Krystallisation. Die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden durch Absaugen von Mutterlauge befreit, gepresst, in Aether gelöst, die Lösung mit Petroleumäther versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Das Peucedanin bildet farblose, geruchlose, glänzende, rhombische Säulen oder concentrisch gruppirte Nadeln, welche bei 81 bis 82° C. schmelzen. In

Wasser ist es unlöslich, auch von kaltem Alkohol wird es nur wenig aufgenommen. In heissem Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Die alkoholische Lösung besitzt einen aromatischen, brennenden Geschmack. Versetzt man eine heisse, concentrirte, alkoholische Lösung des Peucedanins mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure, so erstarrt die Mischung unter Entwickelung von Chlormethyl: CH^3Cl, alsbald zu einem Krystallbreie von Oreoselon: $C^{14}H^{12}O^4$ (Angelicasäure wird hierbei nicht gebildet). Letzteres bildet feine, glänzende, bei 177° C. schmelzende Nadeln, welche schwerer löslich sind, als die des Peucedanins. Wird das Oreoselon mit Kalihydrat geschmolzen, so wird es in Essigsäure und Resorcin: $C^6H^6O^2$, gespalten:

$$C^{14}H^{12}O^4 + 2H^2O = C^2H^4O^2 + 2C^6H^6O^2.$$

Peucedanin liefert unter den gleichen Bedingungen nur wenig Resorcin. Concentrirte Salpetersäure führt das Peucedanin, je nach der Art der Einwirkung, in Nitrooreoselon: $C^{14}H^{11}(NO^2)O^4$, Styphninsäure (s. S. 709) und Oxalsäure über.

Das Oxypeucedanin, welches in älteren Wurzeln von *Peucedanum officinale* vorkommen soll, scheint nur ein Gemenge von Peucedanin und Oreoselon zu sein.

Ostruthin: $C^{14}H^{17}O^2$, findet sich (0,6 Proc.) in jungen, 1- bis 2 jährigen Imperatoriawurzeln (von *Imperatoria Ostruthium*). Zur Gewinnung desselben erschöpft man die zerkleinerten Wurzeln bei 50 bis 60° C. mit Alkohol von 85 bis 90 Proc., destillirt von den Auszügen $^2/_3$ ab und verdunstet den Rückstand bis zur dicken Extractconsistenz. Letzteres Extract wird alsdann mit einem Gemische von 3 Thln. Aether und 1 Thl. Petroleumäther so oft extrahirt, als davon noch etwas aufgenommen wird, und die erhaltenen Lösungen hierauf mit so viel Petroleumäther versetzt, als hierdurch noch braune, schmierige Massen ausgeschieden werden. Die filtrirte Flüssigkeit liefert beim freiwilligen Verdunsten gelbe, mit etwas Harz gemengte Krystalle von Ostruthin. Nach dem Absaugen auf porösen Gypsplatten werden die Krystalle in Aether gelöst, die Lösung zur Entfernung des Harzes mit Petroleumäther bis zur bleibenden Trübung versetzt und nach der Klärung von Neuem der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Ostruthin scheidet sich aus Aether in derben, blassgelben, glänzenden, triklinen Krystallen ab, die bei 115° C. schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, wenig löslich in Benzol und Petroleumäther, leicht löslich in Aether und Alkohol. Die alkoholische Lösung zeigt, namentlich auf Zusatz von etwas Wasser, prachtvoll blaue Fluorescenz. Von Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt sind, wird es zu einer blau fluorescirenden Flüssigkeit gelöst, aus der jedoch schon durch Kohlensäure unverändertes Ostruthin wieder abgeschieden wird. Mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure liefert es krystallisirbare Verbindungen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es neben kohligen Massen geringe Mengen von Resorcin: $C^6H^6O^2$, Essigsäure und Buttersäure. Durch Einwirkung von heisser Salpetersäure wird Styphninsäure (s. S. 709) gebildet.

Das Angelicin: $C^{18}H^{30}O$, welches neben ätherischem Oel, Harz, Rohrzucker, Angelicasäure etc. in sehr geringer Menge in der Angelicawurzel enthalten ist, ist identisch mit dem Hydrocarotin (s. dort).

Gentisin: $C^{14}H^{10}O^5$ (Gentianin, Gentiansäure), kommt in der Enzianwurzel, der Wurzel von *Gentiana lutea*, in geringer Menge (0,1 Proc.) vor. Zur Darstellung dieser Verbindung entzieht man der gepulverten Enzianwurzel durch mehrtägiges Maceriren mit kaltem Wasser das Gentiopikrin, extrahirt alsdann den wieder getrockneten Rückstand mit starkem Alkohol,

concentrirt den alkoholischen Auszug bis zur Syrupdicke, verdünnt mit Wasser, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn endlich aus kochendem Alkohol um. Das Gentisin bildet blassgelbe, glänzende, geruch- und geschmacklose Nadeln von neutraler Reaction. Ueber 250° C. erhitzt, sublimiren sie theilweise ohne Zersetzung. Das Gentisin erfordert zur Lösung: 5000 Thle. kalten, 3850 Thle. kochenden Wassers, 455 Thle. kalten absoluten Alkohols, 62,5 Thle. siedenden absoluten Alkohols und 2000 Thle. Aether. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Phloroglucin: $C^6H^6O^3$, Oxysalicylsäure: $C^7H^6O^4$ (Gentisinsäure), und Essigsäure:

$$2\,C^{14}H^{10}O^5 + 4\,H^2O + O^2 = 2\,C^6H^6O^3 + 2\,C^7H^6O^4 + C^2H^4O^2.$$

Gentiopikrin: $C^{20}H^{30}O^{12}$, Enzianbitter, welches neben Gentisin in der Enzianwurzel enthalten ist, wird aus dem mit 70 procentigem Weingeist bereiteten Extract der frischen Wurzeln gewonnen. Dasselbe wird in 3 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit gekörnter Thierkohle zweimal behandelt und dieser nach dem Waschen mit kaltem Wasser der aufgenommene Bitterstoff durch kochenden Alkohol von 80 Proc. entzogen. Von dem filtrirten Auszuge wird alsdann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit $1/3$ Vol. Wasser vermischt und die von ausgeschiedenem Harz abfiltrirte Flüssigkeit einige Stunden lang im Wasserbade mit geschlämmtem Bleioxyd digerirt. Hierauf verdünnt man die Masse mit Wasser, filtrirt heiss, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, verdunstet es zum Syrup und schüttelt diesen mit wenig Aether. Die nach 24 Stunden krystallinisch erstarrte Masse wird alsdann gepresst und aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Das Gentiopikrin bildet farblose, neutral reagirende, stark bitter schmeckende Nadeln, welche $1/2$ bis 1 Mol. Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittert es. Wasserfrei schmilzt es bei 120 bis 125° C. In Wasser und verdünntem Alkohol ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Färbung; bei gelindem Erwärmen tritt jedoch eine schön carminrothe Färbung auf. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in gährungsfähigen Zucker und in amorphes, gelbbraunes, in kaltem Wasser schwer lösliches Gentiogenin: $C^{14}H^{16}O^5$:

$$C^{20}H^{30}O^{12} = C^{14}H^{16}O^5 + C^6H^{12}O^6 + H^2O.$$

Helenin: C^6H^8O*) (Alantcampher), findet sich neben ätherischem Oel, Inulin, Alantol: $C^{10}H^{16}O$ (s. S. 859), und Alantsäureanhydrid: $C^{15}H^{20}O^2$, in der Wurzel von *Inula Helenium*. Zur Darstellung des Helenins kocht man die frische Wurzel mit Alkohol von 80 Proc. aus, vermischt das heisse Filtrat mit dem 3- bis 4 fachen Volum Wasser und überlässt die Mischung der Krystallisation. Die nach 24 stündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle sind durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem, absolutem Alkohol zu reinigen. Das Helenin bildet farblose, geruchlose, neutral reagirende, bei 109 bis 110° C. schmelzende Nadeln von fadem Geschmacke. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kalihydrat etc. verwandeln es in wenig charakterisirte, harzartige Producte.

Alantsäureanhydrid: $C^{15}H^{20}O^2$. Bei der Destillation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen resultirt eine weisse, krystallinische Masse, welche im Wesentlichen aus einem Gemenge von Alantol (s. S. 859) und Alantsäureanhy-

*) Nach Gerhardt $C^{21}H^{28}O^3$, nach Hoyer $C^{16}H^{28}O^5$, nach Kallen C^6H^8O.

drid besteht. Presst man diese Masse zwischen Fliesspapier, so wird das Alantol aufgesogen, während das Alantsäureanhydrid zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol scheidet sich letzteres in farblosen, bei 66° C. schmelzenden Nadeln von schwachem Geruche und Geschmacke ab. Es sublimirt schon bei gelindem Erwärmen und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275° C. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether dagegen sehr leicht löslich. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kalisalzes mit Salzsäure geht das Alantsäureanhydrid in die in feinen, bei 90 bis 91° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Alantsäure: $C^{15}H^{22}O^3$, über. Dieselbe ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter löst sie sich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Sie ist eine einbasische und zweiatomige Säure.

Columbin: $C^{21}H^{22}O^7$, kommt zu 0,8 Proc. in der Columbowurzel, der Wurzel von *Cocculus palmatus*, vor. Um es darzustellen zieht man die Wurzel mit heissem Alkohol aus, engt die Auszüge bis auf $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ ein und überlässt die Flüssigkeit zur Krystallisation einige Tage der Ruhe, oder man nimmt den Verdunstungsrückstand jener Auszüge mit Wasser auf und schüttelt die trübe, dickflüssige Lösung mit Aether aus. Das beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Auszüge sich ausscheidende Columbin wird durch Umkrystallisation aus siedendem, absolutem Aether gereinigt. Das Columbin krystallisirt in weissen, durchscheinenden, geruchlosen, bitter schmeckenden Säulen oder Nadeln von neutraler Reaction. Es löst sich kaum in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe.

Als Columbosäure: $C^{21}H^{22}O^6 + 1\frac{1}{2}H^2O$, wird eine wenig charakterisirte, amorphe, strohgelbe Verbindung von bitterem Geschmacke und saurer Reaction bezeichnet, welche neben Columbin und Berberin in der Columbowurzel enthalten ist.

Plumbagin wird der Wurzelrinde von *Plumbago europaea* durch Aether entzogen. Zur Darstellung versetzt man den ätherischen Auszug mit Wasser, destillirt den Aether ab und krystallisirt die beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung sich abscheidenden Krystalle aus Alkohol oder Aether um. Es bildet kleine, gelbe, prismatische Krystalle von neutraler Reaction und süsslichem, hinterher brennend-scharfem Geschmacke. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Asaron: $C^{20}H^{26}O^5$ (Asarin, Asarumcampher), ist neben ätherischem Oele zu etwa 1 Proc. in der Wurzel *Asarum europaeum* enthalten. Zur Gewinnung desselben wird die frische Haselwurzel mit Wasser der Destillation unterworfen; das Asaron findet sich alsdann theils im Retortenhalse, theils in dem auf dem wässerigen Destillate schwimmenden Oele, aus welchem es sich nach einigen Tagen abscheidet. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol, oder durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser kann das Rohasaron gereinigt werden. Das Asaron bildet durchsichtige, farblose, bei 60° C. schmelzende, monokline Krystalle, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. An der Luft erhitzt, verbreitet es stechende, zum Husten reizende Dämpfe; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt. Die alkoholische Lösung des Asarons färbt sich beim Kochen zunächst gelb und dann blutroth. Schwefelsäure, Chromsäure, Chlor etc. verwandeln das Asaron in harzartige Producte, Salpetersäure in Oxalsäure.

Kämpferid: $C^{16}H^{12}O^6 + H^2O$, findet sich neben Galangin: $C^{15}H^{10}O^5 + \frac{1}{2}H^2O$, und Alpinin: $C^{17}H^{12}O^6 + H^2O$, in der Galangawurzel, der Wurzel

von *Alpinia Galanga*. Zur Darstellung dieser Verbindungen wird die Galangawurzel mit Alkohol von 90 Proc. erschöpft, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt, der honigdicke Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, von diesen Auszügen der Aether abdestillirt und der Rückstand nach dem Vermischen mit wenig Wasser der Krystallisation überlassen. Der nach einigen Tagen entstandene Krystallbrei wird alsdann mit dem gleichen Volum Chloroform verdünnt, durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, gepresst, die zurückbleibende Masse mit kaltem Alkohol von 50 Proc. angerührt, abermals abgesogen und gepresst. Das etwa 0,3 bis 0,5 Proc. der angewendeten Wurzelmenge betragende Rohproduct ist hierauf zunächst aus Alkohol von 90 Proc. und dann aus der 30- bis 40fachen Menge siedenden Alkohols von 75 Proc. umzukrystallisiren. Beim Erkalten letzterer Lösung scheidet sich fast nur Kämpferid aus, wogegen Alpinin und Galangin in Lösung bleiben. Letztere Verbindungen scheiden sich aus, wenn die zum Kochen erhitzte Mutterlauge mit $1/_5$ ihres Gewichtes heissen Wassers versetzt wird. In den letzten Mutterlaugen befinden sich noch beträchtliche Mengen von Galangin. Alpinin kann vom Galangin durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem absolutem Alkohol, in welchem das letztere schwer löslich ist, getrennt werden. Die vollständige Reinigung der Einzelbestandtheile geschieht durch Umkrystallisiren aus Alkohol von 90 Proc.

Das Kämpferid: $C^{16}H^{12}O^{6} + H^{2}O$, krystallisirt in schwefelgelben, flachen, bei 221 bis 222° C. schmelzenden Nadeln, welche fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether und Eisessig sind. Kalter Alkohol von 90 Proc. löst $1/_{400}$ seines Gewichtes. Aetzende Alkalien, Ammoniak und concentrirte Schwefelsäure lösen es mit gelber Farbe, letztere Lösung zeigt nach einiger Zeit blaue Fluorescenz. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Kämpferids olivengrün; Silberlösung und alkalische Kupferlösung werden durch dasselbe in der Wärme reducirt. Mit Baryum, Calcium und Blei liefert es amorphe, schwer lösliche Verbindungen. Durch Oxydation mit Salpetersäure von 1,18 specif. Gew. wird es in Anissäure (s. S. 753) und Oxalsäure verwandelt.

Das Galangin: $C^{15}H^{10}O^{5} + 1/_2H^{2}O$, scheidet sich aus absolutem Alkohol in hellgelben, verwitternden, bei 214 bis 215° C. schmelzenden Tafeln oder Säulen aus. Aus Alkohol von 60 bis 80 Proc. krystallisirt es mit 1 Mol. $H^{2}O$ in luftbeständigen Nadeln. In Wasser ist es fast unlöslich, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Aether. An Alkohol von 90 Proc. erfordert es bei 15° C. 68 Thle., an absolutem Alkohol 34 Thle. zur Lösung. Gegen ätzende Alkalien, Schwefelsäure, Eisenchlorid, Silberlösung und alkalische Kupferlösung verhält es sich ähnlich wie das Kämpferid. Seine Lösung in Schwefelsäure zeigt jedoch keine Fluorescenz. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,18 und schmelzendes Kalihydrat erzeugen Benzoësäure und Oxalsäure.

Alpinin: $C^{17}H^{12}O^{6} + H^{2}O$, bildet hellgelbe, bei 172 bis 174° C. schmelzende Nadeln, die dem Kämpferid sehr ähnlich sind.

Methysticin oder Kawahin scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung des alkoholischen Auszuges der Wurzel von *Piper methysticum*, neben einem anderen, stickstofffreien, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, aus. Nach der Umkrystallisation aus heissem Alkohol, unter Anwendung von etwas Thierkohle, bildet es weisse, seidenglänzende, bei 120 bis 130° C. schmelzende, dem Cubebin (s. dort) sehr ähnliche Nadeln, welche sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothvioletter Farbe. Bei der Oxydation liefert es Benzoësäure.

Cascarillin: $C^{12}H^{18}O^4$, der Bitterstoff der Cascarillrinde, wird erhalten, indem man den heiss bereiteten wässerigen Auszug der Rinde mit Bleiacetat fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, es alsdann mittelst Thierkohle entfärbt und zum Syrup eindampft. Die hieraus sich allmälig ausscheidenden krystallinischen Massen sind hierauf mit kaltem Alkohol zu waschen und endlich aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren. Das Cascarillin bildet kleine, weisse, nadelförmige, bei 205° C. schmelzende Krystalle von sehr bitterem Geschmacke. In Wasser, Chloroform und kaltem Alkohol (1 : 30) ist es schwer löslich, in Aether und siedendem Alkohol leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf.

Quassiin: $C^{10}H^{12}O^3$, ist zu 0,25 Proc. in dem Quassiaholze, dem Holze von *Quassia amara*, enthalten. Um dasselbe darzustellen, dampft man den wässerigen Auszug des Holzes auf $^2/_3$ vom Gewichte des angewendeten Materials ein, digerirt die Masse 24 Stunden lang mit etwas Kalkhydrat, dickt alsdann dieselbe zum Extract ein und zieht letzteres mit Alkohol von 90 Proc. aus. Der Alkohol wird hierauf von dem Auszuge abdestillirt, der trockne Rückstand in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung so lange mit Aether gemischt, als hierdurch noch Extractivstoffe abgeschieden werden. Der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand ist alsdann noch so oft in gleicher Weise mit Alkohol und Aether zu behandeln, bis sich die alkoholische Lösung klar mit Aether mischt. Zu der auf diese Weise gereinigten alkohol-ätherischen Lösung giesst man endlich etwas Wasser und lässt die Mischung verdunsten. Das Quassiin bildet nach Wiggers mattweisse, geruchlose, neutral reagirende Prismen von äusserst bitterem Geschmacke; nach Weidel und Goldschmidt ist dasselbe nur ein gelbliches, amorphes Harz. Es löst sich schwer in Wasser (1 : 622 bei 12°), leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether. Es schmilzt bei 205° C.; an der Luft erhitzt, verbrennt es wie ein Harz. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung. Kochende Salpetersäure führt es in Oxalsäure, schmelzendes Kalihydrat in Protocatechusäure (s. S. 756) und Essigsäure über.

Chrysin: $C^{15}H^{10}O^4$ (Chrysinsäure), findet sich neben Tectochrysin: $C^{15}H^9(CH^3)O^4$, ätherischem Oel: $(C^5H^8)^n$, Populin, Salicin etc. in den Knospen von *Populus nigra*, *P. pyramidalis* und *P. balsamifera*. Zur Darstellung dieser Körper extrahirt man 100 Thle. frischer Pappelknospen mit Alkohol, fügt dem Auszuge bei 70° eine alkoholische Lösung von 12 Thln. Bleizucker zu, filtrirt die Mischung nach 24stündigem Stehen, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei und destillirt alsdann den Alkohol ab. Nach dem Erkalten giesst man die wässerige Flüssigkeit von der ausgeschiedenen harzartigen Masse ab, löst hierauf letztere in wenig heissem Alkohol und stellt die Lösung zur Krystallisation bei Seite. Das nach einigen Tagen ausgeschiedene Rohchrysin ist zur weiteren Reinigung zunächst mit wenig heissem absolutem Alkohol zu waschen, dann mit Aether und Schwefelkohlenstoff von Fett und Harz, durch kochendes Wasser von Salicin und Populin und durch kochendes Benzol von Tectochrysin zu befreien. Nach dem Schmelzen bei 275° C., wobei verschiedene Verunreinigungen verkohlt werden, wird endlich der Rückstand wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das Chrysin krystallisirt in hellgelben, glänzenden, bei 275° C. schmelzenden, sublimirbaren Täfelchen, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff, kaum löslich in Benzol sind. Von Alkohol erfordert es in der Kälte 180 Thle., bei Siedehitze 50 Thle. zur Lösung. In alkalischem Wasser ist es leicht löslich; Säuren scheiden es aus diesen Lösungen wieder ab, ebenso wird es von Chlorcalcium und Chlorbaryum daraus in Gestalt von salzartigen

Digitalin: $(C^5H^8O^2)^n$ *), ist nur zu 2 bis 3 Proc. im deutschen Digitalin enthalten. Es scheidet sich aus alkoholischer Lösung in farblosen, krystallinischen Drusen ab, welche schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind. In Alkohol ist es leicht, in Aether und Chloroform schwer löslich. Von kochender Salzsäure wird es mit gelbgrüner, von concentrirter Schwefelsäure und etwas Brom mit rother Farbe gelöst. In alkoholischer Lösung wird es durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und amorphes Digitaliresin gespalten.

Digitaleïn *), der Hauptbestandtheil des deutschen Digitalins, ist eine gelbliche, amorphe Masse, die sich in Wasser in jedem Mengenverhältnisse zu einer schäumenden Flüssigkeit löst. Auch in absolutem Alkohol ist es leicht löslich, wenig dagegen in Chloroform. Von concentrirter Salzsäure wird es mit hellgelber, von concentrirter Schwefelsäure und Brom mit violettrother Farbe gelöst. Seiner chemischen Natur nach ist es ein Glycosid.

Digitin, passives Digitalin oder *Substance crystallisée inerte*, nennt Nativelle einen in farblosen, geschmacklosen Nadeln krystallisirenden Digitalisbestandtheil, welcher keine Wirkung auf den Organismus ausübt. In Wasser, Aether und Chloroform ist es kaum löslich; heisser Alkohol löst es leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf.

Die von Walz als *Digitalin*, Digitaloin oder Digitaloinsäure, Digitalacrin und Digitalosamin bezeichneten Digitalisbestandtheile, ebenso die Spaltungsproducte des *Digitalins*, das Digitaletin, Paradigitaletin und Digitaliretin dürften kaum als chemische Individuen zu betrachten sein. Aehnliches gilt von dem *Digitaline* von Kosmann und dessen Spaltungsproducten, dem Digitaliretin und der Digitalinsäure.

In dem Samen der *Digitalis purpurea* ist nach Nativelle eine ebenfalls als Digitaleïn bezeichnete, amorphe Substanz enthalten, deren physiologische Wirkung der des Digitalins ähnlich ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung soll nahezu der Formel $(C^2H^4O)^n$ entsprechen. Dieselbe löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether. Beim Erhitzen mit Salzsäure liefert sie eine grün gefärbte Lösung.

Zum Nachweise des Digitalins, bezüglich der Digitalisbestandtheile in forensisch-chemischen Fällen versetzt man nach Dragendorff das zerkleinerte Untersuchungsobject mit so viel Eisessig, dass die Menge desselben annähernd der des vorhandenen Wassers gleichkommt und verdünnt nach einiger Zeit das Gemisch mit Wasser zum dünnen Breie. Flüssigkeiten sind eventuell zuvor zur Extractconsistenz einzudampfen. Nach 24stündigem Stehen bei 40 bis 50° C. versetzt man alsdann die Masse mit dem dreifachen Volum Alkohol, digerirt abermals 24 Stunden, colirt hierauf, destillirt den Alkohol von der filtrirten Flüssigkeit ab und schüttelt den abermals filtrirten Rückstand wiederholt bei 40° C. mit Benzol aus. Die Benzolauszüge sind jedoch erst nach jedesmaligem Erkalten abzuheben, alsdann mit destillirtem Wasser zu waschen und nach dem Filtriren zu verdunsten. Die gleiche Operation ist mit der durch Benzol erschöpften Flüssigkeit hierauf mit Chloroform auszuführen. Um die Verdunstungsrückstände der Benzol- und Chloroformauszüge auf Digitalin zu prüfen, bedient man sich einestheils des physiologischen Verhaltens, anderentheils besonders des Verhaltens gegen Schwefelsäure und Bromwasser (vergl. deutsches Digitalin). Letztere Reaction wird zwar durch das Delphinin, bezüglich das Delphinoidin (s. S. 966), ebenfalls hervorgerufen,

*) Nach Schmiedeberg.

jedoch werden jene Basen nur der alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform, Benzol etc. entzogen, während das Digitalin aus essigsaurer Lösung vollständig von Chloroform und von Amylalkohol, theilweise auch von Aether und Benzol aufgenommen wird. Petroleumäther entzieht der sauren Lösung kein Digitalin.

Pikrotoxin: $C^{30}H^{34}O^{13}$.

Syn.: Picrotoxinum, Pikrotoxinsäure (Cocculin).

Das Pikrotoxin bildet den wirksamen Bestandtheil der Kokkelskörner, der Früchte von *Menispermum Cocculus*. Zur Darstellung desselben kocht man die grob gepulverten, eventuell durch warmes Auspressen von der Hauptmenge des vorhandenen Fettes befreiten Kokkelskörner wiederholt mit Wasser aus, versetzt die colirten heissen Auszüge mit einer zur Ausfällung genügenden Menge Bleiacetatlösung, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und engt die abermals filtrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystallmassen werden alsdann durch Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Wasser möglichst von der Mutterlauge befreit und hierauf durch Umkrystallisiren, zunächst aus kochendem Wasser und schliesslich aus siedendem starkem Alkohol, unter Anwendung von etwas Thierkohle, gereinigt. Das dem Rohpikrotoxin beigemengte Cocculin bleibt bei dem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol ungelöst. Das Pikrotoxin kann auch in der Weise aus den möglichst entfetteten Kokkelskörnern gewonnen werden, dass man dieselben zweimal mit heissem Alkohol auszieht, von diesen Auszügen den Alkohol abdestillirt, den Rückstand durch Schütteln mit Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff entfettet und die ausgeschiedenen Krystallmassen durch wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Wasser reinigt.

Das Pikrotoxin krystallisirt in farblosen, meist sternförmig gruppirten, bei 199 bis 200° C. schmelzenden Nadeln. Es ist geruchlos, reagirt neutral, besitzt intensiv bitteren Geschmack und übt giftige Wirkung auf den Organismus aus. In kaltem Wasser ist das Pikrotoxin ziemlich schwer löslich; kochendes Wasser, ebenso Alkohol lösen dagegen reichliche Mengen davon auf. In Aether ist es nur wenig löslich; von Chloroform, Amylalkohol, Eisessig, wässerigen ätzenden Alkalien und von Ammoniak wird es ziemlich leicht gelöst. Starken Basen gegenüber verhält es sich wie eine schwache Säure; die betreffenden Verbindungen zeichnen sich jedoch durch Unbeständigkeit und mangelnde Krystallisationsfähigkeit aus. Concentrirte Schwefelsäure löst das Pikrotoxin mit orangerother Farbe, die durch eine Spur Kaliumdichromat in Violett, durch etwas mehr Kaliumdichromat in Braun übergeführt wird. Mischt man das Pikrotoxin mit der dreifachen Menge Salpeter, durchfeuchtet das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure und setzt alsdann starke Natronlauge im Ueberschusse zu, so tritt eine intensive Rothfärbung ein — Langley'sche Reaction —. Fehling'sche Kupferlösung sowie ammoniakalische Silberlösung werden in der Wärme durch Pikrotoxin reducirt. Wird das Pikrotoxin direct oder in wässeriger oder ätherischer Lösung mit Brom behandelt, so wird es zunächst in Pikrotoxinin und Pikrotin (s. unten) gespalten; von diesen Körpern wird jedoch der erstere sofort in Monobrompikrotoxinin: $C^{15}H^{15}BrO^{6}$, verwandelt, während der letztere fast unverändert bleibt. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kalihydrat werden aus dem Pikrotoxin harzartige Körper, Spuren phenolartiger Verbindungen, Essigsäure,

Die Anemonsäure ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, nicht giftiges Pulver von saurer Reaction, welches unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist. In Ammoniak, wässerigen ätzenden Alkalien, Baryt- und Kalkwasser löst sie sich mit gelber Farbe unter Bildung salzartiger Verbindungen.

Elaterin: $C^{20}H^{28}O^5$ (Elaterinsäureanhydrid), ist der wirksame Bestandtheil des Elateriums, des eingetrockneten Saftes der Früchte von *Ecballium Elaterium*. Es wird dargestellt durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen, durch Schütteln mit Petroleumäther von Harz befreiten Lösung des Elateriums, oder durch Umkrystallisiren des in Wasser unlöslichen Theiles des Elateriums aus siedendem Alkohol. Das Elaterin krystallisirt in farblosen, geruchlosen, glänzenden Tafeln oder Prismen, welche bei 200° C. schmelzen. Es besitzt einen scharfen, sehr bitteren Geschmack und übt drastische, stark purgirende Wirkungen auf den Organismus aus. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in kaltem und in heissem Alkohol (1 : 15, bezgl. 1 : 2), schwer löslich in Aether (1 : 290). Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe.

Das in dem Elaterium neben Elaterin und Harz enthaltene glycosidartige Elateropikrin ist kaum bekannt. Das Gleiche gilt von den übrigen Bestandtheilen, welche nach Walz in *Ecballium Elaterium* enthalten sein sollen, dem Prophetin, dem Ecbalin oder der Elaterinsäure, dem Elaterid und dem Hydroelaterin.

Antiarin: $C^{14}H^{20}O^5 + 2H^2O$, bildet den giftigen Bestandtheil des zur Darstellung von Pfeilgift benutzten Milchsaftes des javanischen Giftbaums *Antiaris toxicaria*. Zur Gewinnung desselben extrahirt man den nach dem Verdunsten des Milchsaftes verbleibenden Rückstand zunächst zur Entfernung von Wachs, Harz etc. mit Benzol und dann mit absolutem Alkohol. Der Verdunstungsrückstand des alkoholischen Auszugs wird alsdann in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiessig ausgefällt und das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat zur Krystallisation verdunstet (Ausbeute 4 Proc. des eingetrockneten Saftes). Das Antiarin bildet farblose, geruchlose, glänzende, neutral reagirende, bei 220,6° C. schmelzende Blättchen von grosser Giftigkeit. Es löst sich bei 22,5° C. in 254 Thln. Wasser, 70 Thln. Alkohol und 2792 Thln. Aether. An kochendem Wasser erfordert es 27,4 Thle. zur Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Zersetzung mit gelbbrauner Farbe. Nach den Angaben von De Vry und Ludwig ist das Antiarin ein Glycosid, da es durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren in Zucker und ein sich ausscheidendes gelbes Harz gespalten wird. In dem Benzolauszuge des eingetrockneten Milchsaftes von *Antiaris toxicaria* ist ein zweiter krystallisirbarer, bis jetzt jedoch nicht näher studirter Körper, das Antiaretin, enthalten.

Asclepion: $C^{20}H^{34}O^3$, findet sich in dem Milchsafte der *Asclepias syriaca*; nach dem Coaguliren des Eiweisses durch Erwärmen kann es demselben durch Extrahiren mit Aether entzogen werden. Es bildet weisse, geruch- und geschmacklose, blumenkohlartige, bei 104° C. schmelzende Massen, welche unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aether sind. Das Asclepin (Asclepiadin, Cynanchin), der brechenerregend und purgirend wirkende Bitterstoff der Wurzel von *Cynanchum Vincetoxicum* ist nur in Gestalt einer gelblichen, amorphen, bitter schmeckenden, hygroskopischen Masse bekannt, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist.

Das Cynanchol: $C^{15}H^{24}O$, welches dem Milchsafte von *Cynanchum acutum* durch heissen Alkohol entzogen wird, bildet kleine, weisse, stark abfärbende, sternförmig gruppirte, bei 135 bis 145° C. schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alko-

hol sind. Nach Hesse ist das Cynanchol nur ein Gemisch von Echitin und Echicerin (s. S. 1098).

Die Plumierasäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, welche als Calciumsalz in dem Milchsafte von *Plumiera acutifolia* enthalten ist, bildet kleine, weisse, bei 139° C. schmelzende Krystalle, welche wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Beim stärkeren Erhitzen entwickelt sie Dämpfe eines schwer flüchtigen, zimmtölartig riechenden Oeles. Sie ist eine einbasische und vieratomige Säure.

Arnicin: $C^{20}H^{30}O^{4}$, kommt in den Blüthen, weniger in der Wurzel der *Arnica montana* vor. Zur Darstellung desselben entfärbt man den weingeistigen Auszug der Arnicablüthen mit Thierkohle, verdunstet die Flüssigkeit und nimmt den Rückstand mit Aether auf. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Gemisch von Arnicin und Fett wird alsdann durch wiederholtes Behandeln mit verdünntem Alkohol getrennt. Das Arnicin bildet eine gelbe, amorphe, scharf schmeckende Masse, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Auch in wässerigen Aetzalkalien und in Ammoniak ist dasselbe löslich.

Tanacetin: $C^{11}H^{16}O^{4}$, der Bitterstoff der Blüthen von *Tanacetum vulgare*, wird aus letzteren ähnlich wie das Digitalin von Homolle (s. S. 1086) gewonnen. Es bildet nach Leroy gelblich-weisse, geruchlose Warzen, nach Leppig eine amorphe, braune, hygroskopische, stark bitter schmeckende Masse, welche beim Erhitzen einen angenehmen, blüthenartigen Geruch entwickelt. In Wasser ist es wenig löslich, leicht löslich in Aether, weniger leicht in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst es allmälig mit blutrother Farbe. Die als Tanacetsäure bezeichnete Verbindung scheint kein chemisches Individuum zu sein.

Absynthiin: $C^{40}H^{56}O^{8} + H^{2}O$ (Kromeyer) oder $C^{16}H^{20}O^{4} + H^{2}O$ (Luck), wird aus dem kurz vor der Blüthe gesammelten Wermuth dargestellt, indem man das Kraut mit Wasser auskocht, den geklärten, etwas eingedampften Auszug mit concentrirtem Galläpfelaufguss versetzt, den entstehenden Niederschlag sammelt, mit Wasser wäscht und noch feucht mit geschlämmter Bleiglätte eintrocknet. Der zerriebene Rückstand wird alsdann mit Alkohol ausgekocht, von dem Auszuge der Alkohol abdestillirt, der alkoholfreie Rückstand mit Wasser verdünnt und die Lösung mit Bleiessig ausgefällt. Beim Eindampfen des durch Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrats scheidet sich das Absynthiin in öligen, beim Erkalten erstarrenden Tropfen ab. Zur weiteren Reinigung kann dasselbe in verdünnt-alkoholischer Lösung durch Tannin nochmals als gerbsaures Absynthiin gefällt und dieses nach dem Auswaschen abermals mit Bleiglätte zersetzt werden. Das Absynthin ist eine amorphe oder undeutlich krystallinische, schwach gelbliche, neutral reagirende Masse von wermuthartigem Geruche und intensiv bitterem Geschmacke. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, auch von heissem Wasser wird es nur wenig gelöst; das nicht gelöste Absynthin schmilzt in letzterem Falle zu einem durchsichtigen Oele zusammen. In Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 120 bis 125° C. Concentrirte Schwefelsäure löst das Absynthin mit bräunlicher, bald grünlich-blau werdender Farbe; fügt man der Lösung einige Tropfen Wasser zu, so nimmt die Mischung eine dunkelblaue Färbung an.

Cnicin: $C^{42}H^{56}O^{15}$, ist in den Blättern von *Cnicus benedictus* und von *Centaurea Calcitrapa* enthalten. Es wird aus der Abkochung jener Pflanzen durch Versetzen mit Bleiessig und Verdunsten des durch Schwefelwasserstoff entbleiten und durch Thierkohle entfärbten Filtrats gewonnen. Dasselbe bildet

weisse, durchsichtige, seidenglänzende, geruchlose, stark bitter schmeckende Nadeln, welche wenig in Wasser und in Aether, reichlich in Alkohol löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother, concentrirte Salzsäure mit grüner Farbe. Die Lösung in Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von wenig Wasser eine violette Farbe an.

Erythrocentaurin: $C^{27}H^{24}O^{8}$, der Bitterstoff des Tausendgüldenkrauts, *Erythraea Centaurium*, und der *Erythraea chilensis*, wird dargestellt durch Ausziehen des Verdunstungsrückstandes der alkoholischen, aus dem blühenden Kraute bereiteten Tinctur mit Aether. Beim freiwilligen Verdunsten dieser ätherischen Lösung scheidet sich das Erythrocentaurin in Krystallen ab, die durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt werden. Das Erythrocentaurin scheidet sich in farblosen, geruchlosen, neutral reagirenden, bei 136° C. schmelzenden Krystallen ab, die sich im Sonnenlichte rosaroth bis lebhaft roth färben. Es erfordert zur Lösung 1630 Thle. kalten, 35 Thle. kochenden Wassers, 48 Thle. Alkohol von 86 Proc., 245 Thle. Aether und $13^1/_2$ Thle. Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung auf.

Physalin: $C^{14}H^{16}O^{5}$, wird aus den Blättern der Judenkirsche, *Physalis Alkekengi* dargestellt, indem man den concentrirten wässerigen Auszug derselben mit Chloroform ausschüttelt, den Verdunstungsrückstand der Chloroformlösung in heissem Alkohol löst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und alsdann daraus das Physalin mit Wasser fällt. Dasselbe bildet ein weisses oder schwach gelbliches, amorphes, bei 180 bis 190° C. schmelzendes Pulver von bitterem Geschmacke. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr löslich in heissem. In Alkohol und Chloroform ist es leicht, in Aether schwer löslich.

Marubiin ist in den Stengeln und Blättern von *Marubium vulgare* enthalten. Zu seiner Darstellung versetzt man den concentrirten wässerigen Auszug des frischen Krautes mit gekörnter Knochenkohle und entzieht letzterer das aufgenommene Marubiin durch kochenden Alkohol. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der verbleibende Rückstand alsdann mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Marubiin krystallisirt in farblosen, rhombischen Tafeln oder in gypsartigen Zwillingskrystallen oder in sternförmig gruppirten, bei 160° C. schmelzenden Nadeln. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen entwickelt es einen stechenden, senfölartigen Geruch und destillirt in öligen Tropfen über.

Scoparin: $C^{21}H^{22}O^{10}$, welches neben Sparteïn (s. S. 932) in *Spartium scoparium* enthalten ist, wird aus dem concentrirten wässerigen Auszuge der Pflanze erhalten, indem man die nach 24stündiger Ruhe gebildete Gallerte sammelt, mit wenig kaltem Wasser wäscht und in kochendem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser auflöst. Die beim Erkalten der filtrirten Lösung abermals abgeschiedene Gallerte wird alsdann durch Waschen mit Wasser, Pressen, Trocknen und Lösen in kochendem Wasser gereinigt. Das so erhaltene Scoparin bildet nach dem Trocknen eine blassgelbe, geruch- und geschmacklose, neutral reagirende, amorphe Masse. Beim Fällen des Scoparins aus kalter ammoniakalischer Lösung durch Salzsäure oder beim langsamen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung resultirt es bisweilen in gelben, nadelförmigen Krystallen. Es löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser und in Alkohol. Auch von Ammoniak und von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es sehr leicht, und zwar mit gelbgrüner Farbe gelöst. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure.

Urson: $C^{10}H^{16}O$, wird aus den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi* durch Extrahiren mit einem gleichen Gewichte warmen Aethers, Waschen des aus diesem Auszuge sich allmälig ausscheidenden Pulvers mit wenig kaltem Aether und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Alkohol gewonnen. Es bildet seidenglänzende, geruch- und geschmacklose, bei 198 bis 200° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether sind. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es mit orangegelber Farbe.

Coriamyrtin: $C^{30}H^{36}O^{10}$, der Bitterstoff der Blätter und Früchte von *Coriaria myrtifolia,* wird aus dem mit Bleiessig ausgefällten und durch Schwefelwasserstoff wieder entbleiten wässerigen Auszuge der Pflanze erhalten, indem man denselben zum Syrup eindampft, diesen mit Aether ausschüttelt und das nach dem Verdunsten zurückbleibende unreine Coriamyrtin durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol reinigt. Es bildet weisse, sehr bitter schmeckende, geruchlose, bei 220° C. schmelzende, monokline Prismen, welche bei 22° C. sich in 70 Thln. Wasser und in 50 Thln. Alkohol lösen. Auch in Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich.

Cubebin: $C^{10}H^{10}O^{3}$, ist zu 2,5 Proc. neben ätherischem Oel (s. S. 826), Cubebensäure und indifferentem Harze in den Früchten von *Cubeba officinalis s. Piper Cubeba* enthalten. Zur Darstellung desselben extrahirt man die von ätherischem Oele befreiten Cubeben mit heissem Alkohol, befreit die Auszüge durch Destillation von Alkohol, wäscht das zurückbleibende Harz mit Wasser und löst es zur Abscheidung von Fett etc. in der dreifachen Menge verdünnten Alkohols (5 Thln. Alkohol von 90 Proc., 2 Thln. Wasser). Das nach dem Verdunsten letzterer Lösung zurückbleibende rothbraune Harz wird alsdann bei 50 bis 60° C. unter häufigem Umrühren mit der dreifachen Gewichtsmenge Kalilauge (1 : 4) digerirt und diese Operation so oft wiederholt, als noch Harz in Lösung geht. Das Cubebin verbleibt hierbei als eine blassgelbliche, durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol leicht zu reinigende Masse, während Cubebensäure und indifferentes Cubebenharz in Lösung gehen. Das Cubebin bildet weisse, geruchlose, bei 125 bis 126° C. schmelzende, nadelförmige Krystalle, die in alkoholischer Lösung bitter schmecken. In Wasser ist es kaum löslich; an Alkohol erfordert es bei 15° C. 75 Thle., an Aether 30 Thle. zur Lösung. Auch in Chloroform und in Eisessig ist dasselbe löslich. Die Lösung in Chloroform dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cubebin mit blutrother Farbe. Kochende Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure, schmelzendes Aetzkali Essigsäure, Kohlensäure und Protocatechusäure.

Die Cubebensäure wird aus ihrer Lösung in Kalilauge (s. oben) durch Zusatz von Salzsäure im Verein mit indifferentem Cubebenharze abgeschieden. Um sie von letzterem zu trennen, digerirt man das Gemisch mit wässerigem Ammoniak, fällt die erzielte Lösung mit Chlorcalcium und zerlegt den gut ausgewaschenen Niederschlag von cubebensaurem Calcium durch Salzsäure. Die Cubebensäure bildet eine weissliche, amorphe, schwach sauer reagirende, harzartige Masse, welche bei 56° C. schmilzt. Sie ist unlöslich in Wasser leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sowie in Ammoniak und in ätzenden Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit carmoisinrother Farbe.

Anacardsäure: $C^{44}H^{64}O^{7}$, ist neben Cardol: $C^{21}H^{30}O^{2}$, in der braunen öligen Substanz enthalten, welche sich zwischen den Lamellen der Acajounuss oder westindischen Elephantenlaus, der Frucht von *Anacardium occidentale,* be-

findet. Um dieselbe darzustellen wird das von dem Kerne getrennte Pericarpium mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Die aus etwa 90 Proc. Anacardsäure und 10 Proc. Cardol bestehende Masse wird alsdann in der 15- bis 20fachen Menge Alkohol gelöst, die Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd so lange digerirt, bis alle Anacardsäure gefällt ist und die Lösung nicht mehr sauer reagirt. Der Niederschlag von anacardsaurem Blei wird gesammelt, mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen und hierauf unter Wasser mit Schwefelammonium zerlegt. Aus dem Filtrat scheidet sich die Anacardsäure auf Zusatz von Schwefelsäure als weiche, allmälig erstarrende Masse aus. Zu ihrer Reinigung wird sie alsdann in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und hierauf tropfenweise so viel Bleiessig zugefügt, als dadurch noch Farbstoff als dunkles Oel abgeschieden wird. Das Filtrat kocht man dann mit Baryumcarbonat, filtrirt die Mischung nach 12stündigem Stehen und fällt nach Zusatz von starkem Alkohol die Anacardsäure abermals mit einer alkoholischen Lösung von Bleiacetat aus. Der Niederschlag ist alsdann zu sammeln, mit Alkohol zu waschen, mit alkoholischer Schwefelsäure zu zerlegen und aus dem durch Abdestilliren concentrirten Filtrate die Anacardsäure durch Wasser zu fällen. Die Anacardsäure bildet eine weisse, krystallinische, bei 20° C. schmelzende, geruchlose Masse, welche auf Papier Fettflecke macht. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol und Aether ist sie leicht, und zwar mit saurer Reaction löslich. Ihre Salze sind amorph. Sie zeigt in mancher Beziehung Aehnlichkeit mit der Oxalsäure.

Cardol: $C^{21}H^{30}O^{2}$, wird aus der anacardsäurefreien Flüssigkeit (s. oben) erhalten, indem man dieselbe mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und dann mit etwas Bleiacetat versetzt. Hierauf kocht man die Mischung auf, tröpfelt Bleiessig bis zur Entfärbung zu, trennt den abgeschiedenen klebrigen Niederschlag, entbleit die Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefelsäure, verdunstet das Filtrat und wäscht endlich das zurückbleibende Cardol mit Wasser. Das Cardol ist eine gelbliche, in dickeren Schichten röthlich erscheinende, ölige Flüssigkeit von 0,978 specif. Gewicht bei 23° C. Es besitzt neutrale Reaction und einen schwachen, namentlich beim Erwärmen hervortretenden, angenehmen Geruch. An der Luft nimmt es allmälig eine dunklere Färbung an. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Auf die Haut gebracht, verursacht es Blasen und Eiterung. Es lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen; angezündet, brennt es mit russender Flamme. Kalte concentrirte Salpetersäure verwandelt das Cardol in ein ziegelrothes Pulver. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother, concentrirte Kalilauge mit gelber, an der Luft allmälig in Blutroth übergehender Farbe.

Im Handel kommt ein *Cardol vesicans* und ein *Cardol pruriens* vor, welche beide Hautreiz hervorrufen, und zwar das erstere, aus den Früchten von *Anacardium occidentale* dargestellte, wesentlich intensiver als das letztere, aus den Früchten von *Semecarpus Anacardium*, den sogenannten ostindischen Elephantenläusen bereitete. Die käuflichen Cardole scheinen nicht die reine Verbindung, sondern nur ätherische Extracte der Anacardienfrüchte zu sein.

Hopfenbitter: $C^{29}H^{46}O^{10}$, findet sich in den Hopfenzapfen in einer Menge von 0,004 Proc., in den Hopfendrüsen, dem Lupulin, in einer Menge von 0,11 Proc. Ausser jenem Bitterstoffe enthält der Hopfen noch Hopfenharz: $C^{10}H^{14}O^{3} + H^{2}O$, ätherisches Oel (s. S. 851), Hopfengerbsäure (s. S. 906), Hopfenwachs (vorwiegend aus Palmitinsäure-Melissyläther bestehend), sowie geringe Mengen alkaloidartiger, nicht näher bekannter Stoffe (vergl. S. 949). Zur Darstellung des Hopfenbitters wird das Lupulin mit Sand gemischt und mit kaltem

Wasser erschöpft. Die Auszüge werden alsdann so lange mit Thierkohle digerirt, bis der bittere Geschmack verschwunden ist, die Thierkohle hierauf mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol von den filtrirten Auszügen abdestillirt, der Rückstand zur Abscheidung des Harzes in Wasser gelöst und die filtrirte wässerige Lösung zur Aufnahme des Bitterstoffs wiederholt mit Aether geschüttelt. Durch Verdunsten des Aethers verbleibt das Hopfenbitter als eine hellgelbe, amorphe, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösliche Masse von intensiv bitterem Geschmacke. Die wässerige Lösung desselben wird von Aetzalkalien intensiv gelb gefärbt, von Gerbsäure, neutralem und basischem Bleiacetat aber nicht gefällt. Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Lupuliretin: $C^{10}H^{16}O^{4}$, und Lupulinsäure: $C^{48}H^{82}O^{19}$:

$$2\,C^{29}H^{46}O^{10} + 3\,H^{2}O = C^{10}H^{16}O^{4} + C^{48}H^{82}O^{19}.$$

Das Lupuliretin ist ein braunes, aromatisch riechendes, amorphes Harz, welches vielleicht in naher Beziehung zu dem Hopfenharze: $C^{10}H^{14}O^{3} + H^{2}O$, und zu dem sauerstoffhaltigen Bestandtheile des Hopfenöles: $C^{10}H^{18}O$, steht. Die Lupulinsäure, welche bis jetzt nur wenig studirt ist, liefert ein krystallisirbares Baryumsalz. Die durch Ausschütteln mit Aether von Hopfenbitter befreite wässerige Flüssigkeit enthält noch einen amorphen, harzartigen Körper der Formel $C^{10}H^{18}O^{6}$.

Nach Lermer krystallisirt das Hopfenbitter in stark glasglänzenden, spröden, rhombischen Säulen: $C^{16}H^{26}O^{4}$, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. Die alkoholische Lösung besitzt saure Reaction und einen rein bitteren Geschmack.

Laricin: $C^{7}H^{24}O^{2}$(?), ist nach Martius der wirksame Bestandtheil des Lärchenschwamms; dasselbe bildet ein weisses, amorphes, stark bitter schmeckendes Pulver, welches schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Nach anderen Angaben enthält der Lärchenschwamm mehrere bitter schmeckende Harze, aus deren Gemengen sich die als Laricin, Agaricin, Agaricinsäure: $C^{16}H^{28}O^{5}$(?), Agaricusharz (Agaricoresin) bezeichneten Stoffe zusammensetzen.

Larixinsäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$ (Laricin), findet sich in der Rinde der kleineren Zweige 20 bis 30 Jahre alter Bäume von *Larix europaea*. Zu ihrer Darstellung extrahirt man die Rinde mit Wasser von 80° C., verdampft den Auszug zur Syrupsconsistenz und unterwirft diesen der Destillation. Beim freiwilligen Verdunsten des Destillates scheidet sich die Larixinsäure aus, die alsdann durch Sublimation gereinigt wird. Sie bildet der Benzoësäure ähnliche, campher- und naphtalinartig riechende, schwach bitter schmeckende Krystalle, welche bei 153° C. schmelzen, aber schon bei 93° C. zu sublimiren beginnen. Sie löst sich in 88 Thln. Wasser von 60° C. zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. Von kochendem Wasser, sowie von Alkohol wird die Larixinsäure leicht gelöst, wenig dagegen von Aether. Eisenoxydsalze färben die Lösung derselben purpurroth.

Polyporsäure: $C^{9}H^{7}O^{2}$, ist zu 43,5 Proc. in *Polyporus purpurescens*, einem auf abgestorbenen Eichbäumen wachsenden Pilze enthalten. Sie wird erhalten durch Ausziehen der Pilze mit Ammoniak und Fällen der erzielten Lösung mit Salzsäure. Sie bildet ein gelbbraunes, bei 300° C. schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in siedendem Alkohol und Chloroform ist. Aus kochendem Alkohol scheidet sie sich in schellackfarbenen, rhombischen Täfelchen ab. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert sie Benzol.

Capsaïcin: $C^9H^{14}O^2$ (?), der vermeintliche wirksame Bestandtheil des spanischen Pfeffers, der Früchte von *Capsicum annuum*, wird nach Tresh erhalten, indem man gepulverten spanischen Pfeffer mit Aether extrahirt, den Auszug zum Extracte verdunstet, dieses in heisser alkoholischer Kalilauge löst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Chlorbaryum ausfällt, den entstandenen Niederschlag auswäscht, trocknet, mit Aether extrahirt und diesen Auszug verdunstet. Aus der zurückbleibenden, öligen Masse, dem sogenannten Capsicol (s. unten), kann das Capsaïcin isolirt werden, indem man dasselbe in verdünnter Kalilauge löst, diese Lösung mit Chlorammonium versetzt, den hierdurch entstandenen Niederschlag sammelt, ihn abermals in Kalilauge löst und die Lösung mit Chlorammonium bei 50° C. behandelt. Die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle sind zur weiteren Reinigung nöthigenfalls noch einmal der gleichen Behandlung zu unterwerfen. Das Capsaïcin bildet farblose, stark brennend schmeckende Krystalle, welche bei vorsichtigem Erhitzen sich unzersetzt, unter Verbreitung von niesenerregenden Dämpfen verflüchtigen. In geringer Menge verflüchtigt es sich schon mit den Wasserdämpfen. In kaltem Wasser löst es sich nur wenig auf, etwas mehr in heissem Wasser. In Alkohol und in Aetzalkalien ist es leicht löslich. Chlorbaryum und Chlorcalcium verursachen in der nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung Niederschläge, die in Aether löslich sind.

Als Capsicin (?) wird häufig eine weiche, gelb- oder rothbraune Masse von heftig brennendem Geschmacke bezeichnet, welche beim Behandeln des weingeistigen Extractes des spanischen Pfeffers mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung resultirt. Das sogenannte Capsicin, welches offenbar kein einheitlicher Körper ist, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Kalilauge. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt es Dämpfe, die heftig zum Niesen und Husten reizen.

Als Capsicol wird ein in den Früchten von *Capsicum annuum* enthaltener öliger, rothbrauner, stark reizend wirkender Körper bezeichnet, der ebenso wenig wie das Capsicin ein chemisches Individuum ist.

Cantharidin: $C^{10}H^{12}O^4$ (Cantharidencamphor), ist der wirksame, blasenziehende Bestandtheil der spanischen Fliegen, *Lytta vesicatoria* (0,4 bis 0,5 Proc.). Auch in *Lytta vittata, Mylabris cichorii, Meloë majalis* und anderen Meloëarten, sowie in Macrobalis-, Cantharis-, Pyrota- und Tergroderaarten ist dasselbe enthalten. Zur Darstellung des Cantharidins erschöpft man gepulverte Canthariden im Verdrängungsapparate durch Aether oder Chloroform, befreit die Auszüge durch Destillation von dem Lösungsmittel und entfettet den Rückstand durch Behandeln mit kaltem Schwefelkohlenstoff. Das entfettete Rohcantharidin wird hierauf mit Kalilauge im geringen Ueberschusse eingetrocknet, der aus cantharidensaurem Kalium bestehende Rückstand mit Chloroform gewaschen, das Salz alsdann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Gemisch von Neuem mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten letzteren Auszuges scheidet sich das Cantharidin in Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol weiter zu reinigen sind.

Nach E. Dieterich kann das Cantharidin auch sehr vortheilhaft in folgender Weise dargestellt werden: 1000 g gröblich gepulverter Canthariden werden unter Zusatz von 50 g Kalihydrat mit 6000 g Wasser fünf Stunden lang digerirt, dann 15 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten colirt und ausgepresst. Der Pressrückstand wird alsdann unter Zusatz von 20 g Kalihydrat nochmals in der gleichen Weise behandelt. Die filtrirten Auszüge werden hierauf auf drei Dialysatoren von 60 cm Durchmesser vertheilt und unter Ersatz

des verdunstenden Wassers fünf bis sechs Tage der Dialyse überlassen. Die dialysirte, bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird sodann mit Schwefelsäure neutralisirt, mit etwas Holzkohlenpulver eingedampft, der trockne Rückstand zur Bindung von freier Schwefelsäure mit etwas Baryumcarbonat verrieben und mit Essigäther wiederholt ausgekocht. Der Essigäther wird schliesslich abdestillirt, der Rückstand mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und aus Essigäther umkrystallisirt. Ausbeute 2,8 g.

Das Cantharidin krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 210° C. schmelzenden, rhombischen Blättchen von neutraler Reaction. Ueber 210° C. erhitzt, sublimirt es in feinen weissen Nadeln. In Wasser ist es nahezu unlöslich; bei 18° C. lösen 100 Thle. Alkohol von 92 Proc. 0,03 Thle., Schwefelkohlenstoff 0,06 Thle., Aether 0,11 Thle., Chloroform 1,20 Thle. und Benzol 0,20 Thle. Cantharidin. Reichlichere Mengen werden von diesen Lösungsmitteln bei Siedehitze aufgenommen. Am besten wird es von Chloroform, Aceton und Essigäther gelöst. Auch in fetten und in ätherischen Oelen ist das Cantharidin löslich. Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge, sowie mit Ammoniak wird es allmälig gelöst unter Bildung der entsprechenden Salze der im freien Zustande nicht bekannten Cantharidinsäure: $C^{10}H^{16}O^{6}$. Wird die Lösung dieser Salze mit einer Säure versetzt, so scheidet sich nicht die freie Cantharidinsäure aus, sondern, unter Abspaltung von Wasser, deren Anhydrid, das Cantharidin. Das cantharidinsaure Kalium: $C^{10}H^{14}K^{2}O^{6} + 2H^{2}O$, und das cantharidinsaure Natrium: $C^{10}H^{14}Na^{2}O^{6} + 2H^{2}O$, sind krystallisirbar. Sie lösen sich in etwa 25 Thln. kalten Wassers zu alkalisch reagirenden, stark blasenziehenden Flüssigkeiten. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cantharidin bei mässiger Wärme ohne Färbung und ohne Zersetzung auf; durch Zusatz von Wasser kann es daher aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden werden. Wird das Cantharidin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure drei bis acht Stunden auf 100° C. erhitzt, so wird es in die damit isomere, in farblosen, bei 278° C. (corrig.) schmelzenden, nicht blasenziehend wirkenden Nadeln krystallisirende Cantharsäure: $C^{10}H^{12}O^{4}$, verwandelt. Letztere ist eine starke einbasische Säure, welche in 12 Thln. kochenden und 120 Thln. kalten Wassers löslich ist. Von Alkohol wird sie sehr leicht, von Aether nur schwierig gelöst. Wird ein Gemisch aus Cantharsäure und Aetzkalk auf 400° C. erhitzt, so resultirt flüssiges, bei 134 bis 135° C. siedendes Cantharen: $C^{8}H^{12}$ (Dihydroorthoxylol); gleichzeitig werden geringe Mengen von Xylol und Xylylsäure gebildet. Durch Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentasulfid geht das Cantharidin in Orthoxylol: $C^{6}H^{4}(CH^{3})^{2}$ (s. S. 675), über.

Zum Nachweise des Cantharidins verdampft man nach Dragendorff die zerkleinerten Untersuchungsobjecte, falls dieselben viel Wasser enthalten sollten, zur Trockne, kocht den Rückstand mit Alkohol, der mit Schwefelsäure stark angesäuert ist, wiederholt aus, filtrirt die Auszüge und befreit sie durch Destillation von Alkohol, nachdem zuvor etwa $1/5$ Volum Wasser zugesetzt ist. Der erkaltete Destillationsrückstand ist alsdann wiederholt mit Chloroform auszuschütteln, die gemischten Chloroformauszüge durch Waschen mit Wasser von freier Säure zu befreien, das Chloroform alsdann abzudestilliren und der Rückstand, falls er an sich kein Fett enthält, mit einigen Tropfen Mandelöl aufzunehmen. Letztere Masse ist alsdann, in Ermangelung charakteristischer qualitativer Reactionen, durch Application auf den Oberarm auf ihre blasenziehende Wirkung zu prüfen; 0,00014 g Cantharidin rufen noch Blasen hervor. Behufs Nachweis von Cantharidin im Blut, Gehirn, in der Lunge, Leber und anderen proteïnstoffreichen Substanzen, ist das Untersuchungsobject zunächst mit verdünnter Kalilauge (1 Thl. KOH, 12 bis 15 Thle. Wasser) bis zur vollständigen

Gleichartigkeit zu kochen, dann mit Schwefelsäure stark anzusäuern und wie oben erörtert zu behandeln.

Die Brauchbarkeit von Cantharidenöl, Cantharidenpflaster und Canthariden-tinctur ergiebt sich unmittelbar durch die Farbe, den Geruch und vor Allem durch die stark blasenziehende Wirkung.

Zur Gruppe der sogenannten Bitterstoffe zählen vorläufig auch die nachstehenden, bis jetzt nur sehr wenig charakterisirten Verbindungen: Der Abietit: $C^6H^8O^8$, ein mannitähnlicher Bestandtheil der Weisstanne; das extractartige, stickstoffhaltige Achilleïn und die Achilleasäure (Aconitsäure?) der *Achillea Millefoleum*; das in Nadeln krystallisirende Adansonin der Rinde von *Adansonia digitata*; das Alkornin der Rinde von *Alchornea latifolia*; das Andirin des Holzes von *Andira anthelmintica*; das in Nadeln krystallirende Angusturin (Cusparin) der Rinde von *Galipea officinalis*; das amorphe Antirrhin (Antirracrin) des *Antirrhinum majus*; die valeriansäureähnliche Antirrhinsäure der *Digitalis purpurea*, *D. grandiflora*, *Linaria vulgaris*, *Antirrhinum Cymbalaria* etc.; das amorphe Aporetin, Erythroretin und Phaeoretin der Rhabarberwurzel; das amorphe Aristolochin, die Aristolochiasäure und das Clematidin der *Aristolochia Clematitis*; das amorphe Avornin der Rinde von *Rhamnus frangula*; das Baphiin: $C^{24}H^{20}O^8$, des Holzes von *Baphia nitida*; das in röthlichen Blättchen krystallisirende Becuibin des Saftes der frischen Rinde von *Myristica Bicuhiba*; das harzartige Caïlcedrin der Rinde von *Swietenia senegalensis*; die extractartige Calcitrapasäure der *Centaurea Calcitrapa*; das amorphe Calendulin der Blüthen von *Calendula officinalis*; das amorphe Californin der *China californica*; das in gelben, bei 240° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Calicin: $C^{18}H^{12}O^5$, der Flechte *Calycium chrysocephalum*, welches in naher Beziehung zur Vulpinsäure (s. S. 908) steht; das Canellin der Rinde von *Canella alba*; das firnissartige Carapin der Rinde von *Carapa guianensis*; das Cassin der Rinde von *Cassia fistula*; das krystallisirbare Ceratophyllin und Physodin der *Parmelia ceratophylla*; das nadelförmige Ceroxylin: $C^{20}H^{32}O$, des Harzes von *Ceroxylon Andicola*; das nadelförmige Chimaphilin der Blätter von *Pyrola umbellata*; das Characin und Palmellin der Landalgen; das krystallisirbare Coccognin: $C^{20}H^{22}O^8$, der Samen von *Daphne Mezereum*; das harzartige Copalchin der Rinde von *Croton Pseudochina*; das in Nadeln krystallisirende Cornin der Wurzelrinde von *Cornus florida*; das krystallinische Crataegin der Rinde von *Crataegus oxyacantha*; das krystallisirbare Crepin der blühenden *Crepis foetida*; das krystallinische Diosmin der Blätter von *Diosma crenata*; das warzenförmige Erucin der Samen von *Sinapis alba*; das Esenbeckin und andere Bitterstoffe der Rinde von *Esenbeckia febrifuga*; das Evonymin der Samen von *Evonymus europaeus*; das amorphe Feuillin der Samen von *Feuilla cordifolia*; das saponinähnliche Ficarin der Knollen und Blätter von *Ficaria ranunculoïdes*; das krystallisirbare Gardenin: $C^5H^5O^2$, des Dakamaligummi; das amorphe Gaultherin der Rinde von *Betula lenta*; das amorphe Geraniin der Wurzeln verschiedener Geraniumarten; das amorphe Geumbitter, Geïn, der Wurzel von *Geum urbanum*; das krystallisirbare Glycyphyllin: $C^{13}H^{14}O^6 + 3H^2O$, der Blätter von *Smilax glycyphylla*; das Granatin der Schalen der Granatfrüchte und der Granatwurzelrinde; das amorphe Guacin der Blätter von *Micania Guaco*; die krystallinische Hederinsäure: $C^{15}H^{26}O^4$ (?), der Samen von *Hedera Helix*; das nadelförmige Heraclin: $C^{32}H^{22}O^{10}$, der Samen von *Heracleum giganteum*; das krystallinische Hurin des Milchsaftes von *Hura crepitans*; das amorphe Hyaenanchin der Fruchtschalen von *Hyaenanche globosa*; das amorphe Hyoscipicrin, Hyoscerin,

und Hyoscyresin der Samen von *Hyoscyamus niger;* das krystallinische Ilixanthin: $C^{17}H^{22}O^{11}$, das Ilicin und die Ilexsäure der Blätter von *Ilex aquifolium;* das terpentinartige Ivain und das amorphe, stickstoffhaltige Moschatin der *Achillea moschata;* das krystallisirbare Karakin der Beeren von *Corynocarpus laevigata;* das amorphe Juniperin der Beeren von *Juniperus communis;* das amorphe Lathyrin der Samen von *Lathyrus angustifolius;* das nadelförmige Ligustron der Rinde von *Ligustrum vulgare;* das Linarin, Linaracrin, Linaresin und Linarosmin der *Linaria vulgaris;* das krystallisirbare Linin der Blüthen von *Linum catharticum;* das krystallisirbare Liriodendrin der Wurzelrinde von *Liriodendron tulipifera;* das amorphe Loliin der Samen von *Lolium temulentum;* das amorphe Lycopin der Blätter von *Lycopus europaeus;* das Lycopodienbitter, das Lycoresin und Lycostearon des *Lycopodium Chamaecyparissus;* das nadelförmige Makrocarpin und Thalictrin der Wurzel von *Thalictrum macrocarpum;* das krystallisirbare Mangostin: $C^{20}H^{22}O^{5}$, der Fruchtschalen von *Garcinia Mangostana;* das extractförmige Maticin der Maticoblätter; das amorphe Mudarin der Wurzelrinde von *Colotropis Mudarii;* das rhombisch-prismatische Myroxocarpin: $C^{24}H^{34}O^{3}$, des weissen Perubalsams; das amorphe Narcitin der Zwiebeln von *Narcissus Pseudonarcissus;* die nadelförmige Nartheciumsäure und das warzenförmige Narthecin des Krautes von *Narthecium ossifragum;* das krystallisirbare Nicotianin des Tabacks; das amorphe Nigellin der Samen von *Nigella sativa;* das in langen, gelben, schon bei 90° C. sublimirenden Nadeln krystallisirende Nucin: $C^{18}H^{12}O^{5}$ (Juglon, Juglandin, Regianin), welches sich in Ammoniak mit blutrother Farbe löst; das nadelförmige Olivil: $C^{14}H^{18}O^{5} + H^{2}O$, des Gummiharzes des Olivenbaumes; das amorphe Panaquilon: $C^{20}H^{42}O^{15}$, der Ginsengwurzel, von *Panax quinquefolius;* die nadelförmige Phycinsäure und der süssschmeckende, krystallisirbare Phycit: $C^{12}H^{30}O^{12}$, der Alge *Protococcus vulgaris;* die gummiartige Phytolaccinsäure der Beeren von *Phytolacca Kaempferi;* das octaëdrische Pikrolichenin: $C^{12}H^{20}O^{6}$, aus *Variolaria amara;* das amorphe Pinicorretin: $C^{24}H^{38}O^{5}$, der Rinde von *Pinus silvestris;* der flüchtige, bei 49° C. schmelzende Primulacampher: $C^{11}H^{12}O^{5}$, Primulin, der Wurzel von *Primula veris;* das krystallisirbare Quercetagetin: $C^{27}H^{22}O^{13} + 4H^{2}O$, der Blüthen verschiedener Tagetesarten, besonders von *Tagetes patula;* das krystallinische Quercin (Eichenbitter) der Eichenrinde; das amorphe Rhamnocarthin der Beeren von *Rhamnus carthartica;* das harzartige Rhinacanthin der Wurzel von *Rhinacanthus communis;* das haarförmige Roccellinin der *Roccella tinctoria;* das krystallisirbare Rumicin der Wurzel von *Rumex obtusifolius;* das federartige Samaderin der Rinde und Früchte von *Samadera indica;* das krystallisirbare Stramonin der Samen von *Datura Stramonium;* das krystallinische Scrophularin, das stearoptenartige Scrophularosmin und das amorphe Scrophularacrin des Krautes von *Scrophularia nodosa* und *S. aquatica;* das amorphe Sennapikrin und Sennin, sowie der zuckerartige Cathartomannit der Sennesblätter; das krystallisirbare, giftige Sikimin der Samen von *Ilicium religiosum* (falscher Sternanis); das amorphe Scordeïn des Krautes von *Teucrium Scordium;* das amorphe, blau fluorescirende Spergulin: $(C^{5}H^{7}O^{2})^{n}$, der Samen von *Spergula vulgaris;* das nadelförmige Spilanthin des Krautes von *Spilanthes oleracea;* das amorphe Sycoretin des Harzes von *Ficus rubiginosa;* das extractartige Tanghinin und der blätterige Tanghincamphor der Frucht von *Tanghinia madagascariensis;* das krystallinische Taraxacin und Taraxacerin des Milchsaftes der Wurzel von *Taraxacum officinale;* die flüchtige Toxicodendronsäure der Blätter von *Rhus toxico-*

dendron; das amorphe Tulucunin: $C^{10}H^{14}O^4$, der Rinde von *Carapa Tulucuna;* das nadelförmige Vacciniin des Krautes von *Vaccinium Vitis Idaea;* das nadelförmige Variolarin der Flechte *Variolaria dealbata;* das in hexagonalen Prismen krystallisirende Waldivin: $C^{18}H^{24}O^{10} + 2\frac{1}{2}H^2O$, der Früchte von *Simalea waldivia;* das ölartige Vellarin der *Hydrocotyle asiatica;* das amorphe Viburnin der Rinde von *Viburnum opulus;* das amorphe Vincin der Blätter von *Vinca minor;* das klebrige Viscin und Viscikautschin des *Viscum album*; das flüchtige, tafelförmige Xanthoxylin: $C^{20}H^{24}O^3$, der Früchte von *Xanthoxylum piperitum*; das nadelförmige Xylosteïn der Beeren von *Lonicera Xylosteum;* das nadelförmige Zeorin: $C^{13}H^{22}O$, und Sordidin: $C^{13}H^{10}O^6$, der *Zeora sordida;* etc.

P. Glycoside.

Glucoside, Saccharide.

Mit dem Namen „Glycoside“ fasst man eine beträchtliche Zahl, besonders im Pflanzenreiche fertig gebildet vorkommender Stoffe zusammen, welche die Eigenschaft besitzen, durch Einwirkung von verdünnten Säuren, von verdünnten Aetzalkalien, von geformten und ungeformten Fermenten, bisweilen sogar schon beim Erhitzen mit Wasser, unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Traubenzucker (Glycose) oder eine dem Traubenzucker nahestehende Zuckerart und in ein oder mehrere andere einfacher oder complicirter zusammengesetzte Producte zu zerfallen, z. B.:

$$\underset{\text{Andculin}}{C^{15}H^{16}O^9} + H^2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Andculutin.}}{C^9H^6O^4}$$

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C^{20}H^{27}NO^{11}} + 2H^2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{2C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Benzaldehyd-Cyanwasserstoff.}}{(CNH + C^7H^6O)}$$

Die grosse Mehrzahl der Glycoside enthält als Elementarbestandtheile nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, nur wenige enthalten auch Stickstoff (Amygdalin, Solanin) und nur vereinzelte Schwefel (Myronsäure, Sinalbin). Ihrer chemischen Natur nach sind die Glycoside aufzufassen als ätherartige Verbindungen des Traubenzuckers oder der bei ihrer Spaltung auftretenden Zuckerart. Der Traubenzucker ist daher in denselben als solcher nicht präexistirend vorhanden, sondern wird erst bei der Spaltung durch Aufnahme der Elemente des Wassers gebildet. Die bei der Zerlegung der Glycoside neben Glycose entstehenden Spaltungsproducte sind Hydroxylverbindungen (Phenole, Alkohole, Aldehyde, Säuren) der Fettkörpergruppe oder der Reihe der aromatischen Verbindungen. Die Constitution letzterer Producte ist bisher nur in wenigen Fällen vollständig klargelegt, und ist daher auch die künstliche Dar-

stellung von Glycosiden aus Glycose und den betreffenden weiteren Spaltungsproducten bis jetzt nur in ganz vereinzelten Fällen (Methylarbutin, Helicin) gelungen.

Zur Darstellung der Glycoside werden die wässerigen oder alkoholischen Auszüge der betreffenden Vegetabilien durch Zusatz von neutralem Bleiacetat von Gerbstoffen, Pflanzensäuren etc. befreit und das Filtrat alsdann, nach Entfernung des Bleiüberschusses durch Schwefelwasserstoff, entweder direct zur Krystallisation eingedampft oder mit Alkohol versetzt oder endlich das Glycosid durch basisches Bleiacetat gefällt. Bisweilen genügt es auch, die betreffenden Pflanzentheile nur mit Wasser, Alkohol oder Aether zu extrahiren und diese Auszüge zur Krystallisation einzudampfen.

Die Glycoside sind feste, nicht flüchtige, meist krystallisirbare Verbindungen, welche gewöhnlich in Wasser und in Alkohol mit neutraler Reaction löslich sind. Gegen Agentien zeigen sie bisweilen ein sehr verschiedenes Verhalten. Obschon im Allgemeinen sich die Spaltung derselben in Glycose etc. mit grosser Leichtigkeit vollzieht, so sind doch einige Fälle bekannt (z. B. Saponin), wo verdünnte Schwefelsäure, selbst nach mehrtägigem Erwärmen, dieselbe nur in unvollständiger Weise bewirkt. Durch Erhitzen auf 200° C. und darüber werden viele Glycoside in ihre Componenten zerlegt, wobei jedoch nicht Glycose, sondern das Zersetzungsproduct derselben, Glycosan (s. S. 638) gebildet wird. Fehling'sche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden in der Wärme von der Mehrzahl der Glycoside reducirt. Erwärmt man dieselben ferner mit verdünnter Gallenlösung und etwas concentrirter Schwefelsäure auf 70° C., so tritt bei den Glycose liefernden Glycosiden eine Rothfärbung ein (vergl. Gallensäuren).

In naher Beziehung zu den Glycosiden stehen die sogenannten Phloroglucide, Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Säuren oder Aetzalkalien gespalten werden in Phloroglucin: $C^6H^3(OH)^3$, und in einfachere Producte (z. B. Phloretin). Als Gummide, bezüglich Mannide (z. B. Chinovin) werden glycosidartige Verbindungen bezeichnet, die bei der Spaltung durch verdünnte Säuren etc. neben anderen Producten zunächst gummiartige, bezüglich mannitartige Stoffe liefern.

Aesculin: $C^{15}H^{16}O^9 + 1\frac{1}{2} H^2O$ (Aesculinsäure, Bicolorin, Polychrom, Enallachrom, Schillerstoff), findet sich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* und in der Wurzel von *Gelsemium sempervirens* (s. S. 1066). Zur Darstellung desselben kocht man die im März gesammelte Kastanienrinde mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleiacetat, befreit die von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschuss, dampft das abermals filtrirte Liquidum zum dünnen Syrup ein und überlässt letzteren der Krystallisation. Der nach einigen Tagen gebildete Krystallbrei ist alsdann, nach dem Anrühren mit etwas kaltem Wasser, abzupressen und der Rückstand zunächst aus siedendem Alkohol und schliesslich aus kochendem Wasser umzukrystallisiren. Das Aesculin bildet weisse, strahlig gruppirte, atlasglänzende, geruchlose Nadeln von schwach bitterem Geschmacke und von saurer Reaction.

Bei 120 bis 130° C. verliert es sein Krystallwasser, um bei 160° C. zu schmelzen und bei 230° C. sich in Aesculetin und Glycosan zu spalten. Es löst sich in etwa 600 Thln. kalten und 12,5 Thln. siedenden Wassers, sowie in 100 Thln. kalten und 24 Thln. kochenden Alkohols. In Aether ist es wenig löslich. Die wässerige Lösung des Aesculins zeigt noch in sehr starker Verdünnung im auffallenden Lichte eine stark blaue Fluorescenz, welche auf Zusatz von Säuren verschwindet, durch Aetzalkalien aber wieder hervorgerufen wird. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt; Fehling'sche Kupferlösung wird nach längerem Kochen reducirt. Beim Schütteln mit wenig Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, die auf Zusatz von Ammoniak tief blutrothe Färbung annimmt. Brom führt das Aesculin in essigsaurer Lösung in krystallisirbares Dibromäsculin: $C^{15}H^{14}Br^{2}O^{9}$, über. Natriumamalgam erzeugt amorphes, leicht lösliches Hydräsculin. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei Einwirkung von Emulsin zerfällt es in Glycose und Aesculetin: $C^{9}H^{6}O^{4} + H^{2}O$:

$$C^{15}H^{16}O^{9} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{9}H^{6}O^{4}.$$

Das Aesculetin: $C^{9}H^{6}O^{4} + H^{2}O$, welches in geringer Menge auch in der Kastanienrinde vorkommt, krystallisirt in feinen, glänzenden, bitter schmeckenden, oberhalb 270° C. schmelzenden Nadeln, welche wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether sind. In Aetzalkalien ist es leicht mit gelber Farbe löslich. Seine wässerige Lösung fluorescirt nur sehr wenig; Eisenchlorid färbt dieselbe grün. In der Wärme reducirt es Fehling'sche Kupferlösung und Silberlösung. Salpetersäure führt es in Oxalsäure; kochendes Barytwasser in Aesculetinsäure: $C^{9}H^{12}O^{7}$; kochende Kalilauge in krystallinische Aescioxalsäure: $C^{7}H^{6}O^{4}$; Natriumamalgam in amorphes Aescorcin: $C^{9}H^{8}O^{4}$, über.

Aesculetinhydrat: $4C^{9}H^{6}O^{4} + H^{2}O$, ist ebenfalls in geringer Menge in der Kastanienrinde enthalten. Es bildet kleine, weisse, sublimirbare, bei 250° C. schmelzende Körner.

Das Argyrescin: $C^{27}H^{42}O^{12}$, und dessen Spaltungsproducte: das Argyrescetin: $C^{21}H^{30}O^{6}$, die Propäscinsäure: $C^{51}H^{82}O^{24}$, die Aescinsäure: $C^{24}H^{40}O^{12}$, und deren Spaltungsproducte: das Telaescin: $C^{18}H^{30}O^{7}$ und das Aescigenin: $C^{12}H^{20}O^{2}$, sowie das Aphrodaescin: $C^{52}H^{82}O^{23}$, glycosidartige Körper, welche sich nach Rochleder in den Kotyledonen der reifen Kastanien finden, sind bisher nur wenig charakterisirt. Das Gleiche gilt von der Capsulaescinsäure: $C^{13}H^{12}O^{8}$, welche in den Fruchtschalen der Kastanie enthalten ist.

Amygdalin: $C^{20}H^{27}NO^{11} + 3H^{2}O$, kommt besonders in den bitteren Mandeln (2,5 bis 3,5 Proc.), sowie in den Kernen der Pfirsichen (2 bis 3 Proc.), Aprikosen, Pflaumen (1 Proc.), Kirschen (0,82 Proc.), Aepfel (0,6 Proc.), Birnen und der Lorbeerkirsche (*Prunus lauro-cerasus*) vor. Es findet sich ferner in den Fruchtkernen, der Rinde, den Blüthen und Blättern von *Prunus Padus*, sowie in den jungen Trieben, Blättern, Blüthen etc. zahlreicher Pflanzen aus der Familie der Pomaceen, der Sorbusarten, der Amygdaleen und der strauchartigen Spiraeaceen. Aus manchen Pflanzentheilen konnte bisher das Amygdalin nicht im krystallisirten Zustande, sondern nur als eine amorphe, gummiartige Masse — amorphes Amygdalin, Laurocerasin — erhalten werden, so z. B. aus den Kernen von *Prunus avium*, den Blättern von *Prunus lauro-cerasus*, der Rinde von *Prunus Padus*, von *Rhamnus Frangula* etc. Zur Darstellung des Amygdalins werden die von fettem Oele durch kaltes Auspressen möglichst befreiten bitteren Mandeln zweimal mit Alkohol von 95 Proc. ausgekocht, die

Auszüge nach vollständiger Klärung filtrirt, durch Destillation von $^5/_6$ des Alkohols befreit und der Rückstand mit $^1/_2$ Volum Aether gemischt. Das beim Stehen krystallinisch ausgeschiedene Amygdalin wird alsdann gesammelt, gepresst, mit Aether gewaschen und endlich aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das Amygdalin krystallisirt aus starkem Alkohol in wasserfreien, glänzenden, weissen Blättchen, aus wässeriger Lösung scheidet es sich in durchsichtigen, prismatischen, 3 Mol. Wasser enthaltenden Krystallen ab. Die Krystalle sind geruchlos, schmecken schwach bitter und zeigen neutrale Reaction. Es löst sich in 12 Thln. kalten und in jeder Menge kochenden Wassers, sowie in 904 Thln. kalten und in 11 Thln. siedenden Alkohols von 95 Proc. In Aether ist es unlöslich. Seine Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links. Bei 110 bis 120° C. wird es wasserfrei, bei 160° C. beginnt es sich zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung gegen 200° C. In Berührung mit Wasser und einer geringen Menge Emulsin oder beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und in Benzaldehyd-Cyanwasserstoff (s. S. 535). Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit blass violett-rother Farbe gelöst. Beim Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Kohlensäure und wird Ammoniak, Benzaldehyd und Benzoësäure gebildet. Kaliumpermanganatlösung erzeugt Benzoësäure und Cyansäure. Dampft man das Amygdalin mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade bis zum Syrup ein, so entzieht Aether dem durch Humuskörper schwarz gefärbten Rückstande Mandelsäure: $C^8H^8O^3$ (s. S. 754). Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser wird das Amygdalin unter Entwickelung von Ammoniak in die schwer krystallisirbare Amygdalinsäure: $C^{20}H^{28}O^{13}$, verwandelt:

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 2H^2O = NH^3 + C^{20}H^{28}O^{13}.$$

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf wässerige Amygdalinlösung oder auf starkes Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser wird das Chlorhydrat des Phenyläthylamins: $C^6H^5.C^2H^4.NH^2,HCl$, gebildet, welches aus Alkohol in glänzenden, bei 217° C. schmelzenden Blättern krystallisirt. Da ein Gemenge von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff unter den gleichen Bedingungen nur Methylamin und kein Phenyläthylamin bildet, so folgt hieraus, dass im Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser kein Gemenge, sondern eine Verbindung von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff:

$$[C^7H^6O + HCN] \text{ oder } C^6H^5{-}CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CN \end{matrix},$$

enthalten ist.

Apiin: $C^{27}H^{32}O^{16}$, ist im Petersiliensamen, in dem vor der Blüthe gesammelten Petersilienkraute, sowie in geringerer Menge in den Blättern und Stengeln des Sellerie enthalten. Dasselbe wird gewonnen, indem man Petersilienkraut wiederholt mit Wasser auskocht, die Auszüge heiss colirt, die beim Erkalten sich abscheidende Gallerte sammelt, mit kaltem Wasser wäscht und trocknet. Die trockne Masse wird hierauf wiederholt mit Alkohol ausgekocht und die mit einander gemischten alkoholischen Lösungen mit viel Wasser versetzt, wodurch sich wieder eine Gallerte abscheidet. Letztere Operationen sind so lange zu wiederholen, bis das von der Gallerte abfliessende Wasser farblos und die Gallerte selbst heller gefärbt erscheint. Hierauf wird die Gallerte in heissem Alkohol gelöst, die filtrirte Lösung stark concentrirt und der Rückstand bis zum Erkalten beständig umgerührt. Die ausgeschiedenen Krystalle filtrirt man alsdann ab, ehe die Ausscheidung von Gallerte beginnt, und wäscht sie mit heissem Wasser, welches die Gallerte leicht löst, nach. Das Apiin bildet

feine, weisse, geruch- und geschmacklose, bei 228° C. schmelzende Nadeln, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol löslich sind. In Aether ist es unlöslich. Aus seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung scheidet es sich beim ruhigen Stehen als dicke Gallerte ab. Seine Lösungen sind stark rechts drehend. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe, mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in Glycose und Apigenin: $C^{15}H^{10}O^5$, gespalten:

$$C^{27}H^{32}O^{16} + H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{10}O^5.$$

Das Apigenin bildet hellgelbe, bei 292 bis 295° C. unter theilweiser Zersetzung sublimirende Nadeln, welche leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin, Protocatechusäure, Para-Oxybenzoësäure und etwas Ameisensäure und Oxalsäure.

Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$ (Petersiliencampher, s. S. 838), welches in dem Samen der Petersilie neben Apiin und ätherischem Oele enthalten ist, wird aus denselben durch Extraction mit Alkohol, Abdestilliren des Alkohols von den erhaltenen Auszügen und Behandeln des Destillationsrückstandes mit Aether gewonnen. Hierbei bleibt das Apiin ungelöst zurück, während das Apiol in Lösung geht und beim freiwilligen Verdunsten sich in Krystallen ausscheidet. Das Apiol bildet lange, weisse, spröde Nadeln von schwachem Petersiliengeruche. Es schmilzt bei 30° C. und siedet gegen 300° C. Das geschmolzene Apiol bleibt lange Zeit flüssig. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe. Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure.

Arbutin: $C^{12}H^{16}O^7 + \frac{1}{2}H^2O$, kommt neben Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7$, in den Blättern der Bärentraube (*Arctostaphylus uva ursi*), des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*), der *Chimaphila maculata*, *Pyrola rotundifolia*, *P. chlorantha*, *P. elliptica* und vielleicht noch einiger anderer Ericaceen vor. Zur Darstellung des Arbutins versetzt man die wässerige Abkochung der Bärentraubenblätter mit Bleiessig, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei, dampft zur Krystallisation ein und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle. Das Arbutin bildet lange, weisse, glänzende, bei 168° C. schmelzende, bitter schmeckende Nadeln, die leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Beim Behandeln mit Emulsin oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und Hydrochinon: $C^6H^4(OH)^2$:

$$C^{12}H^{16}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^4(OH)^2.$$

Beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es Chinon: $C^6H^4O^2$ (s. S. 710) und Ameisensäure.

Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7$, ist bisher nicht frei von Arbutin, dem es höchst ähnlich ist, erhalten. Durch Emulsin etc. wird es in Glycose und Methylhydrochinon: $C^6H^4\begin{matrix}OH\\OCH^3\end{matrix}$, gespalten. Durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Methylhydrochinonkalium: $C^6H^4\begin{cases}OK\\OCH^3\end{cases}$, und Acetochlorhydrose: $C^6H^7ClO^5(C^2H^3O)^4$ (durch Einwirkung von Glycose auf Acetylchlorid erhalten), wird ein Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7 + \frac{1}{2}H^2O$, gebildet, welches in glänzenden, bei 168° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Bryonin: $C^{48}H^{80}O^{19}$, das Glycosid der Wurzel von *Bryonia alba*, wird erhalten, indem man den wässerigen Auszug des alkoholischen Extracts der trocknen Wurzel mit Bleiessig ausfällt, das Filtrat nach Abscheidung des Bleis durch Schwefelwasserstoff mit Gerbsäure versetzt, aus dem hierdurch entstandenen Niederschlage die Gerbsäure durch Bleioxyd wieder abscheidet und das Filtrat verdampft. Nach Behandlung des Rückstandes mit Aether wird derselbe mit Alkohol extrahirt und die Lösung verdunstet. Das Bryonin ist ein farbloser, zerreiblicher, amorpher, bitter schmeckender Körper, der leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und die amorphen Körper **Bryoretin**: $C^{21}H^{35}O^{7}$, und **Hydrobryoretin**: $C^{21}H^{37}O^{8}$:

$$C^{48}H^{80}O^{19} + 2H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{21}H^{35}O^{7} + C^{21}H^{37}O^{8}.$$

Caïncin: $C^{40}H^{64}O^{18}$ (Caïncasäure, Caïncabitter), findet sich in der Wurzelrinde von *Chiococca racemosa*. Zur Darstellung desselben wird die Wurzelrinde mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat mit alkoholischer Bleizuckerlösung ausgefällt und aus der abermals filtrirten Flüssigkeit das Caïncin durch Zusatz von Bleiessig abgeschieden. Letzterer Niederschlag wird alsdann in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das Caïncin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen, geruchlosen Nadeln von hintennach bitterem und kratzendem Geschmacke. In Wasser (1 : 600) und in Aether ist es schwer löslich, leicht löslich in kochendem Alkohol. Das Caïncin ist eine schwache Säure, deren Salze jedoch nicht krystallisirbar sind. Durch kochende verdünnte Salzsäure wird es in Glycose und amorphe **Chiococcasäure**: $C^{28}H^{42}O^{7}$, gespalten, durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Salzsäure dagegen in Glycose und **Caïncetin**: $C^{22}H^{34}O^{3}$, welches sich in gallertartigen Massen abscheidet, zerlegt:

$$C^{40}H^{64}O^{18} + H^{2}O = 2C^{6}H^{12}O^{6} + C^{28}H^{42}O^{7},$$
$$C^{40}H^{64}O^{18} + 3H^{2}O = 3C^{6}H^{12}O^{6} + C^{22}H^{34}O^{3}.$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt das Caïncetin in Buttersäure und amorphes **Caïncigenin**: $C^{14}H^{24}O^{2}$.

Die **Cathartinsäure** bildet, zum Theil an Calcium und Magnesium gebunden, den wirksamen Bestandtheil der Sennesblätter und wahrscheinlich auch der Faulbaumrinde. Zur Darstellung derselben vermischt man den zum Syrup eingedampften wässerigen Auszug der Sennesblätter mit dem gleichen Volum Alkohol, filtrirt den ausgeschiedenen Schleim ab und fällt das Filtrat mit absolutem Alkohol vollständig aus. Der hierdurch entstandene, schwarze, klebrige Niederschlag wird hierauf mit absolutem Alkohol gewaschen, in wenig Wasser wieder gelöst, die Lösung durch Alkohol abermals ausgefällt und das ausgeschiedene Cathartinsäuresalz von Neuem in Wasser gelöst. Aus letzterer Lösung scheidet man alsdann durch einige Tropfen Salzsäure die etwa noch vorhandenen Eiweisskörper ab und fällt dann nach deren Entfernung die Cathartinsäure durch weiteren Salzsäurezusatz aus. Die weitere Reinigung derselben wird durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Aether bewirkt. Die Cathartinsäure bildet eine amorphe, braune, nach dem Trocknen schwarze Masse, welche unlöslich in Wasser und in Aether, löslich in Alkohol und in wässerigen Aetzalkalien ist. Aus letzterer Lösung wird sie durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Salzsäure wird sie in alkoholischer Lösung in Zucker und amorphe **Cathartogeninsäure** übergeführt. Die Cathartinsäure wirkt stark purgirend.

Chinovin: $C^{30}H^{48}O^{8}$ (Chinovasäure, Chinovabitter), kommt vor in der Rinde der *China nova surinamensis* (*Buena magnifolia*), in den meisten ächten

Chinarinden, in allen Theilen der auf Java cultivirten *China Calisaya* (0,5 bis 2,5 Proc.) und wie es scheint auch in der Tormentillwurzel und in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga*. Um es zu gewinnen zieht man die *China nova* zur Entfernung der Chinovagerbsäure (s. S. 902) zunächst mit Wasser aus, kocht alsdann den Rückstand mit Kalkmilch aus, presst die Flüssigkeit ab und fällt daraus das Chinovin durch Salzsäure. Die ausgeschiedenen braunen Flocken sind hierauf nach dem Auswaschen in Ammoniak zu lösen, die Lösung durch Thierkohle zu entfärben und das Chinovin von Neuem durch Salzsäure zu fällen. Diese Operationen sind so lange zu wiederholen, bis das Chinovin rein weiss erscheint. Das Chinovin bildet eine gummiartige Masse oder zerrieben, ein weisses, intensiv bitter schmeckendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Seine Lösungen sind rechtsdrehend. Bei der Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung zerfällt es in amorphe Chinovasäure: $C^{24}H^{38}O^4$, und in Chinovazucker: $C^6H^{12}O^5$ (Mannitan?):

$$C^{30}H^{48}O^8 + H^2O = C^{24}H^{38}O^4 + C^6H^{12}O^5.$$

Cichoriin: $C^{32}H^{34}H^{19} + 4\frac{1}{2}H^2O$, wird aus den getrockneten Blüthen von *Cichorium intybus* (4 Proc.) dargestellt, indem man dieselben mit Alkohol von 60 Proc. auskocht, den Auszug von Alkohol befreit, mit Essigsäure ansäuert und mit Bleiacetat versetzt. Das Filtrat ist alsdann durch Schwefelwasserstoff zu entbleien, abermals zu filtriren und zum Syrup einzudampfen. Der nach 12 stündigem Stehen gebildete Krystallbrei ist hierauf durch Absaugen von Mutterlauge zu befreien, der Rückstand mit kaltem Wasser zu waschen und endlich aus heissem Wasser umzukrystallisiren. Das Cichoriin bildet weisse, bei 215 bis 220° C. schmelzende Nadeln, die kaum löslich in kaltem Wasser und in Aether, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol sind. Aetzalkalien und Ammoniak lösen es mit gelber Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und das in kochendem Wasser schwer lösliche, bei 250 bis 255° C. schmelzende, in Nadeln krystallisirende Cichoriigenin: $C^{20}H^{14}O^9$:

$$C^{32}H^{34}O^{19} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^{20}H^{14}O^9.$$

Colocynthin: $C^{56}H^{84}O^{23}$, das wirksame Glycosid der Coloquinten, die es besonders im Mark, weniger in den Kernen enthalten, wird aus dem mittelst schwachen Alkohol bereiteten, völlig ausgetrockneten Coloquintenextracte dargestellt, indem man dasselbe mit kaltem Wasser auszieht und die filtrirte Lösung zunächst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig ausfällt. Das Filtrat wird hierauf entbleit, mit Gerbsäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses, gefällt, der beim Erwärmen harzartig zusammenballende Niederschlag ausgewaschen und in alkoholischer Lösung durch Bleihydroxyd zerlegt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird alsdann durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, durch Thierkohle entfärbt und endlich der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das zurückbleibende Colocynthin ist schliesslich noch mit wasserfreiem Aether zu waschen. Das Colocynthin bildet gewöhnlich eine gelbe, amorphe, intensiv bitter schmeckende Masse, selten wird es in feinen, büschelförmigen Nadeln erhalten. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether. Es zeichnet sich durch stark purgirende Wirkung aus. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit hochrother, allmälig in Braun übergehender Farbe; Froehde'sches Reagens nimmt es mit cerisrother Farbe auf. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und harzartiges Colocynthein: $C^{44}H^{64}O^{13}$:

$$C^{56}H^{84}O^{23} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^{44}H^{64}O^{13}.$$

Colocynthilin ist von Walz ein zweiter, bisher wenig bekannter Bestandtheil der Coloquinten genannt worden, welcher geschmacklose, mikro-krystallinische Prismen bildet.

Coniferin: $C^{16}H^{22}O^8 + 2 H^2O$, findet sich im Frühjahre und zu Anfang des Sommers im Cambialsafte der Nadelhölzer. Um es zu gewinnen, wird der Cambialsaft, den man durch Abschaben der von der Rinde befreiten, frisch gefällten Stämme erhält, zur Coagulation des Eiweisses aufgekocht, auf $^1/_5$ eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt. Das Coniferin bildet farblose, durchsichtige, glänzende, schwach bitter schmeckende, bei 185° C. schmelzende Nadeln, welche sich wenig in kaltem Wasser (1 : 200), leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. In Aether ist es unlöslich. Seine Lösungen sind linksdrehend. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelvioletter, allmälig in Roth übergehender Farbe auf; Wasser scheidet aus dieser Lösung ein indigblaues Harz ab. Mit Phenol und concentrirter Salzsäure befeuchtet, färbt es sich besonders im Sonnenlichte, intensiv blau. Die blaue Färbung, welche ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan durch Phenol im Lichte erleidet (s. S. 696), ist bedingt durch den Gehalt des Holzes an Coniferin. Verdünnte Säuren zersetzen es in der Wärme in Glycose und harzartige Körper. Durch Emulsin wird es in Glycose und Coniferylalkohol: $C^{10}H^{12}O^3$, gespalten:

$$C^{16}H^{22}O^8 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{10}H^{12}O^3.$$

Der Coniferylalkohol: $C^{10}H^{12}O^3$, bildet weisse, geruchlose, bei 73 bis 74° C. schmelzende Krystalle, welche wenig in heissem Wasser, leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol löslich sind. Bei der Oxydation liefert er ebenso wie das Coniferin Vanillin (s. S. 725). Durch Kaliumpermanganat wird das Coniferin in die in glänzenden, bei 112° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Zuckervanillinsäure: $C^8H^8O^4 . C^6H^{10}O^5 + H^2O$, verwandelt.

Convallamarin: $C^{23}H^{44}O^{12}$, ist neben Convallarin: $C^{34}H^{62}O^{11}$, in den Maiblumen enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man die getrocknete, während der Blüthe oder nach dem Verblühen mit der Wurzel gesammelte Pflanze zunächst mit Wasser und alsdann mit Alkohol aus. Der wässerige Auszug, welcher das Convallamarin enthält, wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat entbleit und mit Gerbsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen, zu trocknen, mit Alkohol auszuziehen, die Tinctur mit Bleihydroxyd zu digeriren, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Neuem zu entbleien und zu verdunsten. Mit dem Rückstande ist nach Extraction mit Aether die Behandlung mit Gerbsäure etc. zu wiederholen. Der alkoholische, vorwiegend das Convallarin enthaltene Auszug, wird gleichfalls mit Bleiessig behandelt, das Filtrat entbleit und zur Krystallisation eingedampft. Aus der ausgeschiedenen krystallinischen Masse wird das Convallarin durch Abpressen und Waschen mit Aether isolirt.

Das Convallamarin bildet ein weisses, krystallinisches, bitter-süss schmeckendes, emetisch wirkendes Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast unlöslich ist. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und krystallinisches Convallamaretin: $C^{20}H^{36}O^8$.

Das Convallarin krystallisirt in rechtwinkligen Säulen, die kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Durch Einwirkung von Säuren zerfällt es in Glycose und krystallinisches Convallaretin: $C^{14}H^{26}O^3$.

Cyclamin: $C^{20}H^{34}O^{10}$*), kommt in den Knollen von *Cyclamen europaeum*, in der Wurzel von *Primula veris* und vielleicht noch in anderen Primulaceen vor. Zur Darstellung kocht man die zerschnittenen Cyclamenknollen mit Alkohol von 65 bis 70 Proc. aus, concentrirt die erzielten Auszüge und überlässt sie dann der Krystallisation. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Behandeln der Lösungen mit Thierkohle ist dasselbe weiter zu reinigen. Das Cyclamin bildet ein weisses, krystallinisches, hygroskopisches, bei 236° C. schmelzendes Pulver, dessen Staub heftig zum Niesen reizt. In Wasser löst es sich langsam (1 : 500) zu einer opalisirenden, scharf und kratzend schmeckenden, beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf. An Alkohol von 96 Proc. erfordert es bei 15° C. 71 Thle. zur Lösung. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit gelber, dann mit violetter Farbe. Durch verdünnte Salzsäure wird es in amorphes Cyclamiretin: $C^{15}H^{22}O^{2}$, und einen gährungsfähigen Zucker gespalten.

Daphnin: $C^{15}H^{16}O^{9} + 2H^{2}O$, das mit dem Aesculin isomere Glycosid der Rinde von *Daphne Mezereum* und *D. alpina*, wird aus dem alkoholischen Extracte der Seidelbastrinde dargestellt, indem man dasselbe mit Wasser auszieht, die Lösung mit Bleizucker fällt und das Filtrat alsdann mit Bleiessig versetzt. Letzterer, das Daphnin enthaltende Niederschlag wird hierauf mit Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat zum Syrup eingedampft und zur Abscheidung von Harz mit Wasser verdünnt. Nach abermaligem Eindampfen schüttelt man die Flüssigkeit zur vollständigen Entfernung des beigemengten Harzes mit Aether und überlässt den Rückstand dann der Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle sind endlich mit kaltem Wasser zu waschen und aus heissem Wasser umzukrystallisiren. Das Daphnin bildet farblose, durchsichtige, bei 200° C. schmelzende Prismen von bitterem und adstringirendem Geschmacke. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, etwas mehr in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Wasser und in siedendem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Salpetersäure färbt Daphnin in der Kälte roth, in der Wärme entsteht Oxalsäure. Eisenchlorid färbt Daphninlösung bläulich. Durch Kochen mit verdünnten Säuren, sowie durch Emulsin wird es in Glycose und Daphnetin: $C^{9}H^{6}O^{4}$, gespalten:

$$C^{15}H^{16}O^{9} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{9}H^{6}O^{4}.$$

Das Daphnetin bildet gelbliche, bei 253 bis 256° C. schmelzende, sublimirbare Prismen, welche leicht in kochendem Wasser und siedendem Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine grüne, auf Zusatz von Soda roth werdende Färbung hervor.

Datiscin: $C^{21}H^{22}O^{12}$, ist in der Wurzel von *Datisca cannabina*, welche in Lahore zum Gelbfärben von Seide benutzt wird, sowie in den Blättern jener Pflanze enthalten. Die Wurzeln werden zur Darstellung mit Methylalkohol extrahirt, die Auszüge zum Syrup concentrirt, daraus durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ Volum heissen Wassers harzartige Stoffe abgeschieden und die klare Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Das Datiscin krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 180° C. schmelzenden, bitter schmeckenden Blättchen, welche wenig in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether löslich sind. In ätzenden Alkalien löst es sich mit tief gelber Farbe. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es Salicylsäure. Verdünnte Säuren zerlegen es in Glycose und nadelförmiges Datiscetin: $C^{15}H^{10}O^{6}$.

---

*) Vielleicht identisch mit Saponin.

Ericolin: $C^{34}H^{56}O^{21}$, kommt neben Arbutin in den Blättern von *Arctostaphylus uva ursi*, sowie in den Blättern von *Ledum palustre, Calluna vulgaris, Erica herbacea* und *Rhodendron ferrugineum* vor. Zur Darstellung wird die wässerige Abkochung des Krautes von *Ledum palustre* mit Bleiessig ausgefällt, zum Sieden erhitzt, das Filtrat entbleit, zum Syrup eingedampft und hieraus das Ericolin durch Aetheralkohol extrahirt. Der Verdunstungsrückstand letzterer Lösung ist schliesslich so oft mit Aetheralkohol aufzunehmen und die Lösung wieder zu verdunsten, bis er sich darin vollständig löst. Das Ericolin bildet ein braungelbes, klebriges, bitter schmeckendes Harz, welches beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Glycose und flüssiges, flüchtiges, eigenartig riechendes **Ericinol**: $C^{10}H^{16}O$, gespalten wird.

Frangulin: $C^{20}H^{20}O^{10}$ (Rhamnoxanthin), wird aus der Rinde von *Rhamnus frangula* dargestellt, indem man dieselbe mit Alkohol von 90 Proc. extrahirt, den Auszug eindampft, mit Bleizuckerlösung ausfällt und das Filtrat mit Bleiessig versetzt. Der rothe, das Frangulin enthaltende Bleiessigniederschlag wird ausgewaschen, in Alkohol suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Masse dann mit kochendem Alkohol ausgezogen. Das aus dem Filtrate ausgeschiedene Frangulin wird schliesslich zur weiteren Reinigung wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Frangulin bildet eine citronengelbe, glänzende, geruch- und geschmacklose, krystallinische, bei 226° C. schmelzende Masse, welche fast unlöslich in Wasser und in kaltem Aether, löslich in 160 Thln. kochenden Alkohols von 80 Proc. ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother, Aetzalkalien lösen es mit purpurrother Farbe auf; aus letzterer Lösung wird es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung wird es in Glycose und **Frangulinsäure**: $C^{14}H^{8}O^{4} + 1\frac{1}{2}H^{2}O$ *), gespalten:

$$C^{20}H^{20}O^{10} = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{14}H^{8}O^{4}.$$

Die Frangulinsäure (s. S. 791) lässt sich direct aus der Faulbaumrinde durch Erschöpfen derselben mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen der Auszüge durch Salzsäure darstellen. Der erhaltene Niederschlag wird alsdann mit überschüssiger Natronlauge nochmals gekocht, durch Salzsäure abermals aus der Lösung ausgefällt, nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und endlich der Rückstand aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

Fraxin: $C^{16}H^{18}O^{10}$ (Paviin), findet sich in der Rinde von *Fraxinus excelsior, F. Ornus, Aesculus Hippocastanum* und *A. Pavia*. Zur Darstellung desselben kocht man zur Blüthezeit gesammelte und getrocknete Eschenrinde mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleizucker und das Filtrat von dem hierdurch gebildeten Niederschlage mit Bleiessig. Letzterer Niederschlag wird gesammelt, gepresst, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die nach einiger Zeit aus dem zum Syrup eingedampften Filtrate ausgeschiedenen Krystalle werden schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Fraxin bildet farblose, bitter schmeckende, bei 320° C. schmelzende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser (1:1000), leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol löslich sind. In kaltem Alkohol und in Aether ist es wenig löslich. Die stark verdünnte wässerige Lösung des Fraxins zeigt

---

*) Nach Liebermann und Waldstein besitzt die Frangulinsäure die Formel $C^{15}H^{10}O^{5}$, und ist identisch mit dem Emodin der Rhabarberwurzel (s. S. 793). Dem Frangulin würde hiernach die Formel $C^{21}H^{20}O^{10}$ zukommen und die Spaltung im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C^{21}H^{20}O^{10} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{15}H^{10}O^{5}.$$

auf Zusatz einer Spur Aetzkali eine blaue Fluorescenz. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung zunächst eine Grünfärbung und alsdann einen gelben Niederschlag hervor. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und krystallisirbares Fraxetin: $C^{10}H^8O^5$ (Fraxetinsäure, Paviëtin).

Glycyrrhizin: $C^{44}H^{63}NO^{18}$ (Glycyrrhizinsäure, Süssholzzucker), kommt an Ammoniak und an Kalk gebunden in der Süssholzwurzel (von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata*) und in der Monesiarinde (von *Chrysophillum glycyphlaeum*) vor. Um es darzustellen, zerlegt man die in heissem Wasser suspendirte Bleiverbindung desselben (s. unten) durch Schwefelwasserstoff. Aus heisser wässeriger Lösung scheidet es sich als eine süssschmeckende, sauer reagirende Gallerte ab, welche zu einer braunen, hornartigen Masse eintrocknet. In kaltem Wasser quillt es nur gallertartig auf, ohne sich eigentlich zu lösen; in absolutem Alkohol und in Aether ist es fast unlöslich, dagegen löst es sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, in heissem verdünntem Alkohol und in kochendem Eisessig. Das Glycyrrhizin verhält sich wie eine dreibasische Säure; das saure Kalium- und Ammoniumsalz ist gut krystallisirbar; beide zeichnen sich durch intensiv süssen Geschmack aus. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycyrrhetin: $C^{32}H^{49}NO^4$, und in Parazuckersäure: $C^6H^{10}O^8$; Zucker wird nach Habermann hierbei nicht gebildet. Das reine Glycyrrhetin ist ein krystallisirbarer, fast indifferenter Körper, welcher unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure ist. Mit Brom, Salpetersäure und Acetylchlorid liefert dasselbe wohl charakterisirte Producte. Die Parazuckersäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Zuckersäure nur dadurch, dass sie keine krystallisirbaren Salze liefert.

Saures glycyrrhizinsaures Ammonium: $C^{44}H^{62}(NH^4)NO^{18}$, wird am geeignetsten aus dem als *Glycyrrhizinum ammoniacale* bezeichneten Glycyrrhizin des Handels (s. unten) dargestellt. Dasselbe wird unter Anwendung von Wärme in einer entsprechenden Menge Eisessig gelöst, die Lösung siedend heiss filtrirt und nach dem Erkalten einige Tage lang über Aetzkalk der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden alsdann durch Absaugen und Abpressen möglichst von Mutterlauge befreit und hierauf zweimal aus Eisessig und endlich dreimal aus 90procentigem Alkohol umkrystallisirt. Das glycyrrhizinsaure Ammonium bildet schwach gelb gefärbte, glänzende, süssschmeckende Blättchen, welche wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser, in Ammoniak und Aetzalkalien sind. In Aether ist es unlöslich; wenig löslich in absolutem Alkohol. Aus seiner Lösung in Wasser oder in verdünntem Alkohol scheidet es sich als amorphe, gummiartige Masse aus. Durch Verdunsten einer Lösung desselben in Ammoniak, über Schwefelsäure, hinterbleibt das neutrale Salz $C^{44}H^{60}(NH^4)^3NO^{18}$ als ein amorphes, hellbraunes Gummi, welches leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht löslich in absolutem Alkohol ist. Das entsprechende Kaliumsalz $C^{44}H^{60}K^3NO^{18}$ bildet eine gelblich-weisse, amorphe Masse, welche leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig geht es in das feinkörnig-krystallinische, in Wasser aufquellende saure Kaliumsalz $C^{44}H^{62}KNO^{18}$ über, welches an Süssigkeit alle bisher bekannten Substanzen übertrifft. Das Bleisalz $2(C^{44}H^{60}NO^{18})Pb^3$, durch Fällung der wässerigen oder alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes durch Bleiacetat bereitet, bildet einen schleimigen, zu einem gelbbraunen Gummi eintrocknenden Niederschlag, der wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol ist.

Das käufliche *Glycyrrhizinum ammoniacale* ist kein chemisches Individuum; ausser dem neutralen Ammoniumsalze der Glycyrrhizinsäure enthält es noch

amorphes Glycyrrhizinbitter: $C^{36}H^{57}NO^{18}$, eine intensiv bitter schmeckende, stickstoffhaltige, in Wasser wenig lösliche Substanz, und amorphes, dunkelbraunes Glycyrrhizinharz, welches sich in Alkohol und alkalisch reagirenden wässerigen Flüssigkeiten mit sattgelber Farbe löst. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert das Glycyrrhizinharz verschiedene flüchtige Fettsäuren und Para-Oxybenzoësäure.

Zur Darstellung des käuflichen *Glycyrrhizinum ammoniacale* extrahirt man klein geschnittene russische Süssholzwurzel mit kaltem Wasser, kocht die Auszüge zur Beseitigung von Eiweis auf, filtrirt alsdann, engt ein und scheidet das Glycyrrhizin durch verdünnte Schwefelsäure ab. Letzteres scheidet sich in hellgelben Flocken aus, die alsbald zu einer dunkelbraunen, zähen Masse zusammenfliessen. Dasselbe wird so lange mit Wasser gewaschen, bis dass es frei von Schwefelsäure ist, alsdann in verdünntem Salmiakgeiste gelöst und die Lösung nach dem Filtriren bei mässiger Wärme zur Trockne verdampft. Der zerriebene Rückstand werde hierauf mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit durchfeuchtet und bei möglichst niedriger Temperatur abermals ausgetrocknet.

Das käufliche *Glycyrrhizinum ammoniacale* bildet eine gelbbraune bis braune, amorphe Masse, welche in Wasser und Alkohol, besonders auf Zusatz eines Tropfens Salmiakgeist, sehr leicht zu einer intensiv süss schmeckenden Flüssigkeit löslich ist. Es findet unter dem Namen Glycine zur Versüssung von Mixturen beschränkte arzneiliche Anwendung.

Als Gratiolin: $C^{20}H^{34}O^{7}$, und Gratiosolin: $C^{46}H^{84}O^{25}$, werden zwei als chemische Individuen nur wenig charaktersirte Glycoside bezeichnet, welche sich neben den kaum bekannten Bitterstoffen: Gratioloïn, Gratioloïnsäure und Gratiolacrin, in dem Kraute von *Gratiola officinalis* finden. Das Gratiolin bildet warzenförmige, bitter schmeckende Krystalle, welche schwer löslich in kaltem und in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Durch Bleiessig wird es ebenso wenig wie das Gratiosolin gefällt, wohl aber durch Gerbsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose, krystallisirbares, in Wasser und Aether unlösliches Gratioletin: $C^{17}H^{28}O^{5}$, und harzartiges, in Aether lösliches Gratioleretin: $C^{17}H^{28}O^{3}$. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Gratioletin grün, concentrirte Salzsäure violett.

Das Gratiosolin ist ein amorpher, rothgelb gefärbter, ekelhaft bitter schmeckender Körper, welcher in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch verdünnte Säuren wird es in Glycose und amorphes Gratiosoletin: $C^{40}H^{68}O^{17}$, zerlegt. Letztere Verbindung soll bei längerem Erhitzen mit verdünnten Säuren weiter in Glycose und ein harzartiges Gemenge von Gratiosoleretin: $C^{34}H^{52}O^{9}$, und Hydrogratiosoleretin: $C^{34}H^{56}O^{11}$, gespalten werden.

Helleboreïn: $C^{26}H^{44}O^{15}$, kommt neben Helleborin: $C^{36}H^{42}O^{6}$, in den Wurzeln und Wurzelblättern von *Helleborus viridis*, *H. foetidus* und besonders von *H. niger* vor. Zu seiner Darstellung wird das wässerige Decoct der zerkleinerten Wurzeln oder die Mutterlauge von der Gewinnung des Helleborins (s. dort) mit Bleiessig versetzt und das durch Glaubersalz entbleite, stark concentrirte Filtrat mit Gerbsäure ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird ausgepresst, mit wenig Wasser gewaschen, mit Alkohol und überschüssiger Bleiglätte angerührt, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Der gewonnene Auszug wird hierauf durch Abdestilliren concentrirt und das Helleboreïn daraus durch Aether gefällt. Dasselbe ist schliesslich durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Aether zu reinigen. Das Helleboreïn scheidet sich aus seiner sehr concentrirten alkoholischen Lösung in durchsichtigen,

fast farblosen, aus feinen Nadeln bestehenden Warzen aus, die an der Luft bald undurchsichtig werden und zu einem weissen, hygroscopischen Pulver zerfallen. Es ist geruchlos, schmeckt süsslich und reagirt nur sehr schwach sauer. Sein Staub reizt zum Niesen; seine Wirkung ist eine stark giftige. Es löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother, etwas violetter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in amorphes, nicht giftiges Helleboretin: $C^{14}H^{20}O^{3}$:

$$C^{26}H^{44}O^{15} = 2\,C^{6}H^{12}O^{6} + C^{14}H^{20}O^{3}.$$

Das Helleboretin scheidet sich in blauen Flocken ab, welche sich in Alkohol mit violetter Farbe lösen.

Helleborin: $C^{36}H^{42}O^{6}$, findet sich neben Helleboreïn in den Wurzeln von *Helleborus niger*, *H. foetidus* und besonders in alten Wurzeln (0,025 Proc.) von *H. viridis*. Es wird erhalten, indem man die zerkleinerten Wurzeln mit kochendem Alkohol erschöpft, die Auszüge durch Destillation von Alkohol befreit und den Rückstand, welcher Helleborin, Helleboreïn und grünes fettes Oel enthält, wiederholt mit Wasser auskocht. Nach dem Eindampfen der fettfreien Filtrate scheidet sich das Helleborin krystallinisch ab, während Helleboreïn in der Mutterlauge verbleibt. Durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Alkohol ist das Helleborin schliesslich weiter zu reinigen. Es bildet glänzend weisse, geruchlose, neutral reagirende, über 250° C. schmelzende Nadeln, welche in alkoholischer Lösung scharf brennend schmecken. Es wirkt stark giftig. In kaltem Wasser ist es nicht löslich; von Aether wird es wenig, von Alkohol und Chloroform reichlich gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit hochrother Farbe; Wasser scheidet es in weissen Flocken wieder aus dieser Lösung ab. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es nur schwierig und unvollständig, durch concentrirte Chlorzinklösung dagegen leicht und vollständig in Glycose und in weissgraues, amorphes Helleboresin: $C^{30}H^{38}O^{4}$, gespalten:

$$C^{36}H^{42}O^{6} + 4\,H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{30}H^{38}O^{4}.$$

Hesperidin: $C^{22}H^{26}O^{12}$, findet sich in den reifen und unreifen Früchten der süssen und bitteren Orangen, und zwar besonders in dem weissen, schwammigen Theile der Schalen. Es kommt vor in den Früchten und zum Theil auch in den Blättern und Blattstielen von *Citrus Aurantium*, *C. Limonum*, *C. medica*; *C. vulgaris var. Curassaviensis*, *C. chinensis*, *C. longifolia* u. a., dagegen nicht in *C. decumana*, *C. Bigaradia* und *C. vulgaris*. Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten, unreifen, bitteren Pomeranzen (*Fructus Aurantii immaturi*) zunächst so lange mit kaltem Wasser extrahirt, als diese Auszüge noch durch Bleiacetat gefällt werden, und alsdann der Rückstand mit einem Gemische gleicher Volume Wasser und Alkohol, dem 1 Proc. Aetznatron zugesetzt ist, ausgezogen. Letzterer Auszug wird hierauf mit Salzsäure gefällt, das ausgeschiedene Rohhesperidin gesammelt, ausgewaschen und alsdann mit nicht zu kleinen Mengen Alkohol von 90 Proc. ausgekocht, wodurch Farbstoffe und geringe Mengen von Hesperidin in Lösung gehen. Die derartig behandelte, fast farblose Masse wird nunmehr in stark verdünnter Kalilauge unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol gelöst, aus dieser Lösung das Hesperidin durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und gut ausgewaschen. Ausbeute 10 Proc. Das Hesperidin ist eine weisse, geruch- und geschmacklose, aus feinen Nadeln bestehende, bei 251° C. schmelzende Masse, welche fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sowie in Aether, Chloroform und Benzol ist. Von kochendem Alkohol und besonders von siedender Essigsäure wird es etwas leichter gelöst. Vermöge seiner schwach sauren Eigenschaften wird es von Aetzalkalien

sehr leicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe. Verdampft man die alkalische Lösung des Hesperidins zur Trockne und übersättigt dann den Rückstand mit Schwefelsäure, so tritt bei vorsichtigem Erwärmen eine rothe bis violette Färbung ein. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glycose und Hesperetin: $C^{16}H^{14}O^{6}$, gespalten:

$$C^{22}H^{26}O^{12} = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{16}O^{14}O^{6}.$$

Das Hesperetin bildet weisse, glänzende, süss schmeckende Blättchen, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung bei 224 bis 226° C. In Aetzalkalien ist es leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe. Eisenchlorid färbt es braunroth. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Phloroglucin: $C^{6}H^{6}O^{3}$, und in die in farblosen, bei 228° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Isoferulasäure: $C^{10}H^{10}O^{4}$ (Hesperetinsäure). Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Protocatechusäure: $C^{7}H^{6}O^{4}$.

Aurantiin: $C^{23}H^{26}O^{12} + 4H^{2}O$ (?) (Hesperidin von De Vrij, Naringin), ist in allen Theilen, besonders in den Blüthen von *Citrus decumana* enthalten. Es scheidet sich bei der Darstellung von Neroliöl aus jenen Blüthen, beim Stehen der Destillationsrückstände, in Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht zu reinigen sind. Das Aurantiin bildet kleine, citronengelbe, intensiv bitter schmeckende, bei 171° C. schmelzende, monokline Krystalle, die sich in 300 Thln. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. Durch Eisenchlorid wird es braunroth gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es unter Abspaltung von Glycose zersetzt.

Limonin: $C^{22}H^{26}O^{7}$ (?), ist in den Kernen der Apfelsinen und Citronen enthalten, denen es durch Extraction mit Alkohol entzogen wird. Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, intensiv bitter schmeckendes, bei 245° C. schmelzendes Pulver, welches wenig in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und in Essigsäure löslich ist. Ueber die chemische Natur desselben ist bisher nichts Näheres bekannt.

Murrayin: $C^{18}H^{22}O^{10}$, das Glycosid der *Murraya exotica*, wird erhalten durch Auskochen der Blüthen mit Wasser, Ausziehen der zum Extract eingedampften Abkochungen mit kaltem Wasser und Extrahiren des ungelöst Gebliebenen mit absolutem Alkohol. Aus letzterer Lösung wird hierauf zunächst durch Bleizucker das Murrayetin (s. unten) abgeschieden, sodann das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat eingedampft und das sich ausscheidende Murrayin durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, schwach bitter schmeckendes, bei 170° C. schmelzendes Pulver. In kaltem Wasser und in Aether ist es wenig löslich, leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich häufig als Gallerte ab. Seine Lösung in ätzenden oder kohlensauren Alkalien ist gelb gefärbt und zeigt grünlichblaue Fluorescenz. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in Murrayetin: $C^{12}H^{12}O^{5}$. Letzteres krystallisirt in rhombischen, bei 110° C. schmelzenden, theilweise sublimirenden Nadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. Die Lösungen fluoresciren stark blaugrün, namentlich auf Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien.

Lupiniin: $C^{29}H^{32}O^{16} + 7H^{2}O$ *), das Glycosid der Lupinen, *Lupinus luteus*, wird der getrockneten Pflanze durch Auskochen mit Alkohol von

*) Von E. Schulze und J. Barbieri Lupinin (vergl. S. 984) genannt.

50 Proc. entzogen und aus dem Auszuge durch Bleiessig gefällt. Der voluminöse Bleiniederschlag wird alsdann gesammelt, ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Masse hierauf mit viel Wasser erwärmt, filtrirt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Das Lupiniin scheidet sich als eine gelblichweisse, fein-krystallinische Masse ab, welche wenig in kaltem Wasser löslich ist und sich auch in heissem Wasser und in Alkohol nur schwer löst. Ammoniak, Kali- und Natronlauge lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Bei längerem Kochen mit Wasser, rascher durch verdünnte Säure wird es in Glycose und gelbes, amorphes, in kaltem und in heissem Wasser unlösliches Lupigenin: $C^{17}H^{12}O^{6}$, gespalten. Mit Ammoniak geht letzteres eine gelbe, krystallinische, wenig beständige Verbindung: $C^{17}H^{12}O^{6}.NH^{3} + H^{2}O$, ein.

Menyanthin: $C^{30}H^{46}O^{14}$, in den Blättern des Bitterklees, *Menyanthes trifoliata* enthalten, wird gewonnen, indem man den möglichst concentrirten wässerigen Auszug der getrockneten Pflanze bei 60 bis 70° C. mit gekörnter Knochenkohle bis zur vollständigen Entbitterung digerirt und die mit kaltem Wasser ausgewaschene Kohle alsdann mit Alkohol auskocht. Die heiss filtrirten Auszüge werden alsdann von Alkohol befreit, zum Extract eingedampft, dieses zur Entfernung eines kratzend schmeckenden Bitterstoffes mit Aether ausgeschüttelt und hierauf in wässeriger Lösung mit Gerbsäure gefällt. Den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag von gerbsaurem Menyanthin trocknet man mit Bleiweiss und etwas Alkohol ein, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, entfärbt den Auszug durch Thierkohle und verdunstet denselben. Der Rückstand kann durch abermalige Ueberführung in die gerbsaure Verbindung und erneute Zerlegung nöthigenfalls noch weiter gereinigt werden. Das Menyanthin bildet eine gelbliche, bitter schmeckende, neutral reagirende, amorphe Masse, welche bei 60 bis 65° C. erweicht und bei 110 bis 115° C. schmilzt. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbbrauner, allmälig in Violett übergehender Farbe. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und Menyanthol: $C^{8}H^{8}O$:

$$C^{30}H^{46}O^{14} = C^{6}H^{12}O^{6} + 3\,C^{8}H^{8}O + 5\,H^{2}O.$$

Das Menyanthol ist eine flüchtige, bittermandelölartig riechende, aldehydartige Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft sich in eine krystallisirbare Säure verwandelt.

Myronsäure: $C^{10}H^{19}NS^{2}O^{10}$, findet sich als Kaliumsalz in den Samen von *Sinapis nigra, S. juncea, Brassica rapa* und vielleicht noch anderen Cruciferen. Zur Darstellung dieses Kaliumsalzes kocht man 1 kg gepulverten Senfsamens in einem Kolben mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ kg Alkohol von 80 bis 85 Proc. so lange, bis etwa 250 g Alkohol abdestillirt sind, presst die Masse dann heiss aus und wiederholt die gleichen Operationen mit dem Rückstande. Der im Wasserbade scharf ausgetrocknete und zerriebene Presskuchen wird alsdann mit dem dreifachen Gewichte kalten Wassers macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand in gleicher Weise mit der zweifachen Gewichtsmenge kalten Wassers behandelt. Die gemischten Auszüge werden hierauf unter Zusatz von etwas Baryumcarbonat zum Syrup eingedampft und dieser nach einander mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 kg und dann mit 1 kg Alkohol von 85 Proc. ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24stündigem Stehen filtrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand auf flachen Tellern der Krystallisation überlassen. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle rührt man mit Alkohol von 75 Proc. zu einem dünnen Breie an, presst sie ab und krystallisirt sie wiederholt aus siedendem Alkohl von 84 bis 90 Proc. um. Ausbeute 0,5 bis 0,6 Proc. Die freie Myronsäure ist in Folge ihrer sehr geringen Beständigkeit kaum bekannt.

Das myronsaure Kalium: $C^{10}H^{18}KNS^2O^{10}$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in kurzen, rhombischen Säulen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol, kaum löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Es ist geruchlos, reagirt neutral und besitzt einen kühlend bitteren Geschmack. Beim Auflösen des myronsauren Kaliums in starker Salzsäure tritt als Zersetzungsproduct sofort Schwefelsäure auf; beim Kochen damit wird ausserdem Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Glycose gebildet. Von Myrosin oder einem frisch bereiteten wässerigen Auszuge des weissen Senfs wird es in Glycose, Kaliumdisulfat und Allylsenföl gespalten:

$$C^{10}H^{18}KNS^2O^{10} = C^6H^{12}O^6 + KHSO^4 + C^3H^5.NCS.$$

Emulsin, Hefe und Speichel bewirken diese Zersetzung nicht. Kalilauge vom specif. Gewicht 1,28 wirkt heftig auf das myronsaure Kalium ein und erzeugt Glycose, Ammoniak, Allylsenföl und Cyanallyl. Beim Erhitzen mit Wasser auf 110 bis 120° entsteht kein Allylsenföl, sondern es werden Schwefelwasserstoff, Schwefel, Cyanallyl und Ammoniak gebildet. Beim Erhitzen des Salzes mit wenig Barytwasser entwickelt sich Senföl, unter Abscheidung von Baryumsulfat. Versetzt man die concentrirte wässserige Lösung des Salzes mit Silbernitratlösung, so entsteht neben Glycose allmälig ein weisser, käsiger Niederschlag der Verbindung [$C^3H^5.NCS + Ag^2SO^4$]. Letztere zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Silbersulfat, Senföl, Schwefelsilber und Cyanallyl.

Ononin: $C^{30}H^{34}O^{13}$, wird aus der getrockneten Wurzel von *Ononis spinosa* dargestellt, indem man dieselbe mit Wasser auskocht, die Abkochung mit Bleiacetat ausfällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausfallende Schwefelblei reisst alles Ononin mit nieder; nach dem Auswaschen und Trocknen kann es dem Niederschlage durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Die bei dem Verdunsten der alkoholischen Auszüge sich ausscheidenden Krystalle sind schliesslich durch Umkrystallisation aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle zu reinigen. Das Ononin bildet farb- und geruchlose, bei 235° C. schmelzende, mikroskopische Nadeln oder Blättchen, welche unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, kaltem Alkohol und Aether sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber, allmälig kirschroth werdender Farbe. Concentrirte Salpetersäure erzeugt unter Gelbfärbung Oxalsäure. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und Formonetin: $C^{24}H^{20}O^6$, beim Kochen mit Barytwasser in Ameisensäure und Onospin: $C^{29}H^{34}O^{12}$:

$$C^{30}H^{34}O^{13} = C^{24}H^{20}O^6 + C^6H^{12}O^6 + H^2O$$
$$C^{30}H^{34}O^{13} + H^2O = C^{29}H^{34}O^{12} + CH^2O^2.$$

Das Formonetin bildet kleine, in Wasser und Aether fast unlösliche, in siedendem Alkohol leicht lösliche Krystalle, die sich mit concentrirter Schwefelsäure violett färben. Beim Kochen mit Barytwasser wird es in Ameisensäure und krystallisirbares Ononetin: $C^{23}H^{22}O^6$, gespalten:

$$C^{24}H^{20}O^6 + 2H^2O = CH^2O^2 + C^{23}H^{22}O^6.$$

Das Ononetin krystallisirt in farblosen, kleinen, bei 120° C. schmelzenden Prismen, welche schwer in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten löslich sind. Die ammoniakalische Lösung desselben färbt sich an der Luft allmälig dunkelgrün; Salzsäure scheidet daraus dunkelrothe Flocken ab. Mit Eisenchlorid färbt sich das Ononetin dunkel kirschroth, mit Braunstein und Schwefelsäure schön roth.

Das Onospin bildet farblose, mikroskopische, zu einer glänzenden Masse zusammentrocknende, bei 162° C. schmelzende Krystalle. Nach dem Schmelzen

und Wiedererstarren zeigt es einen bitterlich-adstringirenden Geschmack. In kochendem Wasser, in Alkohol und in Aetzalkalien ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Gegen Eisenchlorid und gegen Braunstein und Schwefelsäure verhält es sich wie das Ononetin, in welches es auch beim Kochen mit verdünnten Säuren, unter Abspaltung von Glycose übergeht:

$$C^{29}H^{34}O^{12} = C^{23}H^{22}O^{6} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

Das amorphe, dem Glycyrrhizin ähnliche Ononid (Ononisgycyrrhizin): $C^{18}H^{22}O^{8}$ (?), und das anscheinend zu den Bitterstoffen gehörende, krystallisirbare Onocerin: $C^{12}H^{20}O$, welche sich beide neben Ononin in der Wurzel von *Ononis spinosa* finden, sind bis jetzt kaum bekannt.

Paridin: $C^{16}H^{28}O^{7} + 2H^{2}O$ und Paristyphnin: $C^{38}H^{64}O^{18}$, kommen in den Blättern und besonders in der Wurzel von *Paris quadrifolia* vor. Zu ihrer Darstellung erschöpft man die gepulverte, zuvor mit warmem, 2 Proc. Essigsäure enthaltendem Wasser ausgezogene Pflanze mit Alkohol von 85 Proc., concentrirt die erhaltene Tinctur, bis der Rückstand zu einer, beim Erwärmen krystallinisch werdenden Gallerte erstarrt. Letztere liefert nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das Paridin, wogegen das Paristyphnin in der Mutterlauge verbleibt. Diese neutralisirt man mit Ammoniak, fällt sie mit Gerbsäure, wäscht den nach einigen Tagen ausgeschiedenen Niederschlag mit Wasser und digerirt ihn in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd. Das gerbsäurefreie, durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat hinterlässt beim Verdunsten ein Gemisch von Paridin, Paristyphnin und Fett, von denen letzteres durch Behandlung mit Aether, das Paridin durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdunstenlassen, wobei es auskrystallisirt, entfernt wird. Der Rückstand wird endlich in Alkohol gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und freiwillig verdunstet. Das Paridin bildet weisse, seidenglänzende, neutral reagirende Nadeln von kratzendem, nicht bitterem Geschmacke. Es löst sich bei 15° C. in etwa 70 Thln. Wasser (nach anderen Angaben viel weniger), in 50 Thln. Alkohol von 94 Proc., kaum in Aether. Die Lösungen schäumen stark beim Schütteln. Beim Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung zerfällt es in Glycose und harzartiges Paridol: $C^{26}H^{46}O^{9}$.

Das Paristyphnin ist ein gelblich-weisses, amorphes, ekelhaft bitter und kratzend schmeckendes Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Ammoniak, nicht aber in Aether. Durch heisse verdünnte Schwefelsäure zerfällt es zunächst in Glycose und Paridin, bei weiterer Einwirkung wird letzteres alsdann in Paridol und Glycose gespalten (s. oben).

Phillyrin: $C^{27}H^{34}O^{11} + 1\frac{1}{2}H^{2}O$, ist in der Rinde, weniger in den Blättern von *Phillyrea latifolia*, *Ph. angustifolia* und *Ph. media* enthalten. Zur Darstellung engt man die wässerige Abkochung der Rinde auf das vierfache Gewicht der angewendeten Rinde ein, klärt sie mit Eiweiss und versetzt sie mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction. Den nach 20 bis 30 Tagen gebildeten Absatz sammelt man, trocknet und pulvert ihn, um denselben mit Alkohol von 55 Proc. auszukochen. Die Auszüge werden hierauf mit Thierkohle entfärbt, von Alkohol befreit und der Krystallisation überlassen. Das Phillyrin krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in weissen, silberglänzenden, wenig bitter schmeckenden, bei 160° C. schmelzenden Schuppen. Es löst sich bei 9° C. in 1300 Thln. Wasser und 40 Thln. Alkohol; in der Wärme ist es in jenen Lösungsmitteln leicht löslich. Von Aether wird es nicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothvioletter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in krystallisirbares Phillygenin: $C^{21}H^{24}O^{6}$.

Phloridzin: $C^{21}H^{24}O^{10} + 2H^2O$, findet sich in der Wurzelrinde des Apfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbaumes, weniger reichlich in der Rinde des Stammes und der Zweige dieser Bäume, sowie in den Blättern des Apfelbaumes. Zur Darstellung desselben kocht man die frische, nach dem Abschälen sogleich in Wasser gelegte Wurzelrinde des Apfelbaumes mit schwachem Alkohol aus, destillirt den Alkohol von den Auszügen ab und überlässt den Rückstand der Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt. Ausbeute 3 bis 5 Proc. Das Phloridzin bildet weisse, seidenglänzende, geruchlose, bitterlich-süss schmeckende, neutral reagirende Nadeln, welche wasserhaltig bei 108 bis 109° C. schmelzen, bei 130° C. wieder fest werden, um bei 170 bis 171° C. von Neuem zu schmelzen. Es löst sich in etwa 1000 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, kaum in Aether. Die Lösungen sind linksdrehend. Beim Erhitzen auf 200 bis 275° C. geht es in dunkelrothes, amorphes Rufin: $C^{21}H^{20}O^8$, über, welches kaum löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Aetzalkalien ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phloridzin mit gelber, bei mässiger Wärme in Roth übergehender Farbe. Die Lösungen des Phloridzins in Aetzalkalien absorbiren an der Luft Sauerstoff und färben sich in Folge dessen rothbraun. Ammoniakgas wird von dem Phloridzin in einer Menge von 10 bis 12 Proc. absorbirt; es schmilzt dabei und erstarrt endlich zu einer farblosen Masse. An der Luft nimmt letztere zunächst eine gelbe, dann orange, purpurrothe und endlich blaue Farbe an, indem es in Phloridzeïn-Ammoniak: $C^{21}H^{30}N^2O^{13}.NH^3$, übergeht:

$$C^{21}H^{24}O^{10} + 3NH^3 + 3O = C^{21}H^{30}N^2O^{13}.NH^3.$$

Letzteres bildet eine amorphe, blaue, kupferglänzende Masse, die in Wasser mit blauer Farbe löslich ist und durch Alkohol aus dieser Lösung wieder gefällt wird. Essigsäure scheidet aus dieser Lösung das Phloridzeïn: $C^{21}H^{30}N^2O^{13}$, als eine rothbraune, harzartige Masse ab. Eisenchlorid färbt die Lösung des Phloridzins dunkelviolett. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose (Phlorose) und in Phloretin: $C^{15}H^{14}O^5$:

$$C^{21}H^{24}O^{10} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{14}O^5.$$

Das Phloretin bildet weisse, süss schmeckende, bei 180° C. schmelzende, kleine Blättchen, welche sehr wenig in Wasser und in Aether, reichlich in Alkohol, Aetzalkalien und in Eisessig löslich sind. Beim Kochen mit Kalilauge wird es in Phloroglucin: $C^6H^6O^3$ und Phloretinsäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 755), gespalten:

$$C^{15}H^{14}O^5 + H^2O = C^6H^6O^3 + C^9H^{10}O^3.$$

Als Isophloridzin: $C^{21}H^{24}O^{10}$, bezeichnet Rochleder ein dem Phloridzin sehr ähnliches Glycosid, welches in den Blättern des Apfelbaumes enthalten sein soll. Es bildet weisse, glänzende Nadeln, die bei 105° C. zu schmelzen beginnen. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und Isophloretin, welches sich vom Phloretin nur durch die leichtere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Durch concentrirte Kalilauge wird das Isophloretin in Phloroglucin und Isophloretinsäure: $C^9H^{10}O^3$, gespalten.

Populin: $C^{20}H^{22}O^8 + 2H^2O$ oder $C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7 + 2H^2O$ (Benzoylsalicin) ist in der Rinde, den Knospen und in den Blättern von *Populus tremula*, *P. alba* und *P. graeca* enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, versetzt den Auszug mit Bleiessig, ent-

bleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, dampft zum Syrup ein und überlässt letzteren der Krystallisation. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle werden ausgepresst und aus heissem Wasser, unter Anwendung von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Künstlich wird dasselbe durch Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid gebildet:

$$2\,C^{13}H^{18}O^{7} + (C^{7}H^{5}O)^{2}O = 2\,C^{13}H^{17}(C^{7}H^{5}O)O^{7} + H^{2}O.$$

Das Populin bildet feine, weisse, süsslich schmeckende Nadeln, welche entwässert bei 180° C. schmelzen. Es löst sich bei 15° C. in 2400 Thln. Wasser und 100 Thln. absoluten Alkohols. An kochendem Wasser erfordert es 42 Thle. zur Lösung; auch von kochendem Alkohol, sowie von Eisessig wird es leicht gelöst, sehr wenig dagegen von Aether. Seine Lösungen sind linksdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe. Aus seiner Auflösung in kalter Salpetersäure von 1,3 specif. Gew. scheiden sich allmälig Nadeln von Benzoylhelicin: $C^{13}H^{15}(C^{7}H^{5}O)O^{7}$, aus; beim Erwärmen werden dagegen Nitrobenzoësäure, Pikrinsäure und Oxalsäure gebildet. Beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser zerfällt es in Benzoësäure und Salicin. Kaliumdichromat und Schwefelsäure erzeugen viel Salicylsäurealdehyd. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das Populin in Glycose, Benzoësäure und Saliretin: $C^{7}H^{6}O$ (s. Salicin); als intermediäres Product tritt hierbei, ebenso wie bei dem Salicin, Saligenin: $C^{7}H^{8}O^{2}$, auf. Von Emulsin wird es nicht angegriffen, wohl aber unter Bildung von Glycose, Saligenin und Calciumlactat, wenn es mit faulem Käse und Kreide längere Zeit in Berührung bleibt.

Quercitrin: $C^{36}H^{38}O^{20} + 3\,H^{2}O$, Quercitrinsäure, Quercimelin, findet sich in der Quercitronrinde, der von der Oberhaut befreiten Rinde von *Quercus tinctoria*, in den Blättern der Rosskastanie, in den Weinblättern, in den Blättern von *Fraxinus excelsior*, im Hopfen, im Sumach etc. Zur Darstellung desselben wird die zerkleinerte Quercitronrinde 6 Stunden lang mit 5 bis 6 Thln. Alkohol von 85 Proc. gekocht, der Auszug durch Abdestilliren des Alkohols auf die Hälfte eingeengt, dann die Verunreinigungen, unter Zusatz von nicht zu wenig Eisessig, durch alkoholische (nicht überschüssige) Bleiacetatlösung ausgefällt, das Filtrat hierauf durch Schwefelwasserstoff entbleit und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird alsdann mit Alkohol aufgenommen, aus der filtrirten Lösung das Quercitrin durch Wasser gefällt und der Niederschlag endlich noch 4- bis 5 mal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Dem durch Bleiacetat erzeugten Niederschlage kann das noch beigemengte Quercitrin durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen werden. Das Quercitrin bildet schwefelgelbe, glänzende, geruchlose, in alkoholischer Lösung bitter schmeckende Nadeln oder Blättchen, welche bei 168° C. schmelzen. Bei 100° C. verliert es 2 Mol. Krystallwasser, der Rest entweicht erst bei längerem Trocknen bei 125 bis 130° C. Es löst sich in 2485 Thln. kalten und in 143 Thln. kochenden Wassers. In Alkohol, besonders in absolutem ist es leicht löslich, dagegen wird von Aether nur wenig aufgenommen. Ammoniak und verdünnte Aetzalkalien lösen es leicht auf. Die wässerige und alkoholische Lösung des Quercitrins wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Durch Bleizucker und Bleiessig wird es ziemlich vollständig gefällt, jedoch lösen sich die Niederschläge in Essigsäure leicht auf. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure wird besonders Oxalsäure gebildet. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert es Quercetin (s. unten) und brenzliche Producte. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten in Isodulcit: $C^{6}H^{14}O^{6}$, und Quercetin: $C^{24}H^{16}O^{11}$:

$$C^{36}H^{38}O^{20} + 3\,H^{2}O = C^{24}H^{16}O^{11} + 2\,C^{6}H^{14}O^{6}.$$

Quercetin: $C^{24}H^{16}O^{11} + x H^2O$ (Meletin) kommt fertig gebildet vor in den persischen Gelbbeeren (von *Rhamnus amygdalina* etc.), den Beeren von *Hyppophaë rhamnoïdes*, dem Kernholze von *Rhus cotinus* (Fisetholz), der Stammrinde des Apfelbaumes, den Blättern und Blüthen der Rosskastanie, den grünen Theilen von *Calluna vulgaris*, den Theeblättern, den Weinblättern, dem Catechu etc. Bei der Spaltung von Robinin und Rutin tritt es ebenso wie bei dem Quercitrin als Zersetzungsproduct auf. Zur Darstellung des Quercetin kocht man am geeignetsten die wässerige Lösung des Quercitrins mehrere Stunden lang mit sehr wenig verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten scheidet sich dann das Quercetin als schön gelbes, krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes, geruchloses, bitter schmeckendes Pulver ab. Es ist wenig in kochendem, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich. An kaltem, absolutem Alkohol erfordert es 229 Thle., an siedendem 18 Thle. zur Lösung. Aether löst nur sehr wenig davon auf, wogegen Ammoniak und verdünnte Aetzalkalien es leicht mit goldgelber Farbe lösen. Bei raschem Erhitzen schmilzt es unzersetzt über 250° C.; bei höherer Temperatur sublimirt es unter theilweiser Verkohlung. Eisenchlorid ruft in alkoholischer Lösung eine dunkelgrüne, beim Erwärmen in Roth übergehende Färbung hervor. Von kochender, wässeriger Salzsäure wird es nicht zersetzt; Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und wenig Pikrinsäure. Wird das Quercetin mit starker Kalilauge gekocht oder mit 3 Thln. Aetzkali nur so lange geschmolzen, bis die wässerige Lösung einer herausgenommenen Probe an den Rändern eine purpurrothe Färbung annimmt, so enthält die Masse Phloroglucin: $C^6H^6O^3$, und die in feinen Nadeln krystallisirende Quercetinsäure: $C^{15}H^{10}O^7 + 3 H^2O$. Bei weiterer Einwirkung des Aetzkalis wird die in farblosen Körnern oder Prismen krystallisirende Quercimerinsäure: $C^8H^6O^5 + H^2O$, und Paradiscetin: $C^{15}H^{10}O^6$, gebildet. Letzteres wird durch Salzsäure in grünlich-gelben, in Wasser kaum löslichen Flocken abgeschieden, die aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln krystallisiren. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Paradatiscetins violett. Wird das Schmelzen mit Kalihydrat bis zur starken Wasserstoffentwickelung fortgesetzt, so enthält die Schmelze nur noch Phloroglucin und Protocatechusäure. Das aus Quercetin dargestellte Phloroglucin (Querciglucin) scheint nicht identisch zu sein mit dem aus Phloridzin etc. gewonnenen. Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Quercetin werden Phloroglucin und zwei krystallisirbare Säuren, $C^{13}H^{12}O^5$ und $C^7H^8O^3$, gebildet, in saurer Lösung entsteht dagegen ein rother, mit Aetzalkalien sich grün färbender Körper, das Paracarthamin, welches leicht wieder in Quercitrin zurückverwandelt werden kann.

Rhinanthin: $C^{29}H^{52}O^{20}$, ist in dem Samen von *Alectorolophus hirsutus*, *A. major*, *A. minor*, *Melampyrum cristatum*, *Euphrasia Odontites*, *Pedicularis palustris* etc. enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man die Samen von *A. hirsutus* mit Alkohol von 90 Proc. aus, verdampft den Auszug zum Extract, löst dieses in Wasser auf, filtrirt die Lösung durch ein feuchtes Filter und verdampft dieselbe abermals zum Syrup. Letzteren behandelt man alsdann mit einer reichlichen Menge absoluten Alkohols, fügt zum Filtrate Aether zu, giesst die nach tüchtigem Schütteln und längerem Stehen sich bildende obere, weniger gefärbte Schicht ab, wäscht die untere Schicht mit Aether-Alkohol nach und concentrirt die gemischten Flüssigkeiten im Wasserbade. Die beim Erkalten sich ausscheidenden braunen Krystalle von Rhinanthin sind schliesslich durch wiederholte Umkrystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle zu reinigen. Das Rhinanthin bildet farblose, geruchlose, glänzende, bittersüss schmeckende Nadeln, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die

auf Zusatz einer Spur Aetzkali eine blaue Fluorescenz. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung zunächst eine Grünfärbung und alsdann einen gelben Niederschlag hervor. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und krystallisirbares Fraxetin: $C^{10}H^{8}O^{5}$ (Fraxetinsäure, Paviëtin).

Glycyrrhizin: $C^{44}H^{63}NO^{18}$ (Glycyrrhizinsäure, Süssholzzucker), kommt an Ammoniak und an Kalk gebunden in der Süssholzwurzel (von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata*) und in der Monesiarinde (von *Chrysophillum glycyphlaeum*) vor. Um es darzustellen, zerlegt man die in heissem Wasser suspendirte Bleiverbindung desselben (s. unten) durch Schwefelwasserstoff. Aus heisser wässeriger Lösung scheidet es sich als eine süssschmeckende, sauer reagirende Gallerte ab, welche zu einer braunen, hornartigen Masse eintrocknet. In kaltem Wasser quillt es nur gallertartig auf, ohne sich eigentlich zu lösen; in absolutem Alkohol und in Aether ist es fast unlöslich, dagegen löst es sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, in heissem verdünntem Alkohol und in kochendem Eisessig. Das Glycyrrhizin verhält sich wie eine dreibasische Säure; das saure Kalium- und Ammoniumsalz ist gut krystallisirbar; beide zeichnen sich durch intensiv süssen Geschmack aus. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycyrrhetin: $C^{32}H^{49}NO^{4}$, und in Parazuckersäure: $C^{6}H^{10}O^{8}$; Zucker wird nach Habermann hierbei nicht gebildet. Das reine Glycyrrhetin ist ein krystallisirbarer, fast indifferenter Körper, welcher unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure ist. Mit Brom, Salpetersäure und Acetylchlorid liefert dasselbe wohl charakterisirte Producte. Die Parazuckersäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Zuckersäure nur dadurch, dass sie keine krystallisirbaren Salze liefert.

Saures glycyrrhizinsaures Ammonium: $C^{44}H^{62}(NH^{4})NO^{18}$, wird am geeignetsten aus dem als *Glycyrrhizinum ammoniacale* bezeichneten Glycyrrhizin des Handels (s. unten) dargestellt. Dasselbe wird unter Anwendung von Wärme in einer entsprechenden Menge Eisessig gelöst, die Lösung siedend heiss filtrirt und nach dem Erkalten einige Tage lang über Aetzkalk der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden alsdann durch Absaugen und Abpressen möglichst von Mutterlauge befreit und hierauf zweimal aus Eisessig und endlich dreimal aus 90procentigem Alkohol umkrystallisirt. Das glycyrrhizinsaure Ammonium bildet schwach gelb gefärbte, glänzende, süssschmeckende Blättchen, welche wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser, in Ammoniak und Aetzalkalien sind. In Aether ist es unlöslich; wenig löslich in absolutem Alkohol. Aus seiner Lösung in Wasser oder in verdünntem Alkohol scheidet es sich als amorphe, gummiartige Masse aus. Durch Verdunsten einer Lösung desselben in Ammoniak, über Schwefelsäure, hinterbleibt das neutrale Salz $C^{44}H^{60}(NH^{4})^{3}NO^{18}$ als ein amorphes, hellbraunes Gummi, welches leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht löslich in absolutem Alkohol ist. Das entsprechende Kaliumsalz $C^{44}H^{60}K^{3}NO^{18}$ bildet eine gelblich-weisse, amorphe Masse, welche leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig geht es in das feinkörnig-krystallinische, in Wasser aufquellende saure Kaliumsalz $C^{44}H^{62}KNO^{18}$ über, welches an Süssigkeit alle bisher bekannten Substanzen übertrifft. Das Bleisalz $2(C^{44}H^{60}NO^{18})Pb^{3}$, durch Fällung der wässerigen oder alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes durch Bleiacetat bereitet, bildet einen schleimigen, zu einem gelbbraunen Gummi eintrocknenden Niederschlag, der wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol ist.

Das käufliche *Glycyrrhizinum ammoniacale* ist kein chemisches Individuum; ausser dem neutralen Ammoniumsalze der Glycyrrhizinsäure enthält es noch

amorphes Glycyrrhizinbitter: $C^{36}H^{57}NO^{18}$, eine intensiv bitter schmeckende, stickstoffhaltige, in Wasser wenig lösliche Substanz, und amorphes, dunkelbraunes Glycyrrhizinharz, welches sich in Alkohol und alkalisch reagirenden wässerigen Flüssigkeiten mit sattgelber Farbe löst. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert das Glycyrrhizinharz verschiedene flüchtige Fettsäuren und Para-Oxybenzoësäure.

Zur Darstellung des käuflichen *Glycyrrhizinum ammoniacale* extrahirt man klein geschnittene russische Süssholzwurzel mit kaltem Wasser, kocht die Auszüge zur Beseitigung von Eiweis auf, filtrirt alsdann, engt ein und scheidet das Glycyrrhizin durch verdünnte Schwefelsäure ab. Letzteres scheidet sich in hellgelben Flocken aus, die alsbald zu einer dunkelbraunen, zähen Masse zusammenfliessen. Dasselbe wird so lange mit Wasser gewaschen, bis dass es frei von Schwefelsäure ist, alsdann in verdünntem Salmiakgeiste gelöst und die Lösung nach dem Filtriren bei mässiger Wärme zur Trockne verdampft. Der zerriebene Rückstand werde hierauf mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit durchfeuchtet und bei möglichst niedriger Temperatur abermals ausgetrocknet.

Das käufliche *Glycyrrhizinum ammoniacale* bildet eine gelbbraune bis braune, amorphe Masse, welche in Wasser und Alkohol, besonders auf Zusatz eines Tropfens Salmiakgeist, sehr leicht zu einer intensiv süss schmeckenden Flüssigkeit löslich ist. Es findet unter dem Namen Glycine zur Versüssung von Mixturen beschränkte arzneiliche Anwendung.

Als Gratiolin: $C^{20}H^{34}O^{7}$, und Gratiosolin: $C^{46}H^{84}O^{25}$, werden zwei als chemische Individuen nur wenig charaktersirte Glycoside bezeichnet, welche sich neben den kaum bekannten Bitterstoffen: Gratioloïn, Gratioloïnsäure und Gratiolacrin, in dem Kraute von *Gratiola officinalis* finden. Das Gratiolin bildet warzenförmige, bitter schmeckende Krystalle, welche schwer löslich in kaltem und in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Durch Bleiessig wird es ebenso wenig wie das Gratiosolin gefällt, wohl aber durch Gerbsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose, krystallisirbares, in Wasser und Aether unlösliches Gratioletin: $C^{17}H^{28}O^{5}$, und harzartiges, in Aether lösliches Gratioleretin: $C^{17}H^{28}O^{3}$. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Gratioletin grün, concentrirte Salzsäure violett.

Das Gratiosolin ist ein amorpher, rothgelb gefärbter, ekelhaft bitter schmeckender Körper, welcher in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch verdünnte Säuren wird es in Glycose und amorphes Gratiosoletin: $C^{40}H^{68}O^{17}$, zerlegt. Letztere Verbindung soll bei längerem Erhitzen mit verdünnten Säuren weiter in Glycose und ein harzartiges Gemenge von Gratiosoleretin: $C^{34}H^{52}O^{9}$, und Hydrogratiosoleretin: $C^{34}H^{56}O^{11}$, gespalten werden.

Helleboreïn: $C^{26}H^{44}O^{15}$, kommt neben Helleborin: $C^{36}H^{42}O^{6}$, in den Wurzeln und Wurzelblättern von *Helleborus viridis*, *H. foetidus* und besonders von *H. niger* vor. Zu seiner Darstellung wird das wässerige Decoct der zerkleinerten Wurzeln oder die Mutterlauge von der Gewinnung des Helleborins (s. dort) mit Bleiessig versetzt und das durch Glaubersalz entbleite, stark concentrirte Filtrat mit Gerbsäure ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird ausgepresst, mit wenig Wasser gewaschen, mit Alkohol und überschüssiger Bleiglätte angerührt, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Der gewonnene Auszug wird hierauf durch Abdestilliren concentrirt und das Helleboreïn daraus durch Aether gefällt. Dasselbe ist schliesslich durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Aether zu reinigen. Das Helleboreïn scheidet sich aus seiner sehr concentrirten alkoholischen Lösung in durchsichtigen,

fast farblosen, aus feinen Nadeln bestehenden Warzen aus, die an der Luft bald undurchsichtig werden und zu einem weissen, hygroscopischen Pulver zerfallen. Es ist geruchlos, schmeckt süsslich und reagirt nur sehr schwach sauer. Sein Staub reizt zum Niesen; seine Wirkung ist eine stark giftige. Es löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother, etwas violetter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in amorphes, nicht giftiges Helleboretin: $C^{14}H^{20}O^{3}$:

$$C^{26}H^{44}O^{15} = 2\,C^{6}H^{12}O^{6} + C^{14}H^{20}O^{3}.$$

Das Helleboretin scheidet sich in blauen Flocken ab, welche sich in Alkohol mit violetter Farbe lösen.

Helleborin: $C^{36}H^{42}O^{6}$, findet sich neben Helleboreïn in den Wurzeln von *Helleborus niger*, *H. foetidus* und besonders in alten Wurzeln (0,025 Proc.) von *H. viridis*. Es wird erhalten, indem man die zerkleinerten Wurzeln mit kochendem Alkohol erschöpft, die Auszüge durch Destillation von Alkohol befreit und den Rückstand, welcher Helleborin, Helleboreïn und grünes fettes Oel enthält, wiederholt mit Wasser auskocht. Nach dem Eindampfen der fettfreien Filtrate scheidet sich das Helleborin krystallinisch ab, während Helleboreïn in der Mutterlauge verbleibt. Durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Alkohol ist das Helleborin schliesslich weiter zu reinigen. Es bildet glänzend weisse, geruchlose, neutral reagirende, über 250° C. schmelzende Nadeln, welche in alkoholischer Lösung scharf brennend schmecken. Es wirkt stark giftig. In kaltem Wasser ist es nicht löslich; von Aether wird es wenig, von Alkohol und Chloroform reichlich gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit hochrother Farbe; Wasser scheidet es in weissen Flocken wieder aus dieser Lösung ab. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es nur schwierig und unvollständig, durch concentrirte Chlorzinklösung dagegen leicht und vollständig in Glycose und in weissgraues, amorphes Helleboresin: $C^{30}H^{38}O^{4}$, gespalten:

$$C^{36}H^{42}O^{6} + 4\,H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{30}H^{38}O^{4}.$$

Hesperidin: $C^{22}H^{26}O^{12}$, findet sich in den reifen und unreifen Früchten der süssen und bitteren Orangen, und zwar besonders in dem weissen, schwammigen Theile der Schalen. Es kommt vor in den Früchten und zum Theil auch in den Blättern und Blattstielen von *Citrus Aurantium*, *C. Limonum*, *C. medica*; *C. vulgaris var. Curassaviensis*, *C. chinensis*, *C. longifolia* u. a., dagegen nicht in *C. decumana*, *C. Bigaradia* und *C. vulgaris*. Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten, unreifen, bitteren Pomeranzen (*Fructus Aurantii immaturi*) zunächst so lange mit kaltem Wasser extrahirt, als diese Auszüge noch durch Bleiacetat gefällt werden, und alsdann der Rückstand mit einem Gemische gleicher Volume Wasser und Alkohol, dem 1 Proc. Aetznatron zugesetzt ist, ausgezogen. Letzterer Auszug wird hierauf mit Salzsäure gefällt, das ausgeschiedene Rohhesperidin gesammelt, ausgewaschen und alsdann mit nicht zu kleinen Mengen Alkohol von 90 Proc. ausgekocht, wodurch Farbstoffe und geringe Mengen von Hesperidin in Lösung gehen. Die derartig behandelte, fast farblose Masse wird nunmehr in stark verdünnter Kalilauge unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol gelöst, aus dieser Lösung das Hesperidin durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und gut ausgewaschen. Ausbeute 10 Proc. Das Hesperidin ist eine weisse, geruch- und geschmacklose, aus feinen Nadeln bestehende, bei 251° C. schmelzende Masse, welche fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sowie in Aether, Chloroform und Benzol ist. Von kochendem Alkohol und besonders von siedender Essigsäure wird es etwas leichter gelöst. Vermöge seiner schwach sauren Eigenschaften wird es von Aetzalkalien

sehr leicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe. Verdampft man die alkalische Lösung des Hesperidins zur Trockne und übersättigt dann den Rückstand mit Schwefelsäure, so tritt bei vorsichtigem Erwärmen eine rothe bis violette Färbung ein. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glycose und Hesperetin: $C^{16}H^{14}O^{6}$, gespalten:

$$C^{22}H^{26}O^{12} = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{16}O^{14}O^{6}.$$

Das Hesperetin bildet weisse, glänzende, süss schmeckende Blättchen, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung bei 224 bis 226° C. In Aetzalkalien ist es leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe. Eisenchlorid färbt es braunroth. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Phloroglucin: $C^{6}H^{6}O^{3}$, und in die in farblosen, bei 228° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Isoferulasäure: $C^{10}H^{10}O^{4}$ (Hesperetinsäure). Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Protocatechusäure: $C^{7}H^{6}O^{4}$.

Aurantiin: $C^{23}H^{26}O^{12} + 4H^{2}O$(?) (Hesperidin von De Vrij, Naringin), ist in allen Theilen, besonders in den Blüthen von *Citrus decumana* enthalten. Es scheidet sich bei der Darstellung von Neroliöl aus jenen Blüthen, beim Stehen der Destillationsrückstände, in Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht zu reinigen sind. Das Aurantiin bildet kleine, citronengelbe, intensiv bitter schmeckende, bei 171° C. schmelzende, monokline Krystalle, die sich in 300 Thln. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. Durch Eisenchlorid wird es braunroth gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es unter Abspaltung von Glycose zersetzt.

Limonin: $C^{22}H^{26}O^{7}$(?), ist in den Kernen der Apfelsinen und Citronen enthalten, denen es durch Extraction mit Alkohol entzogen wird. Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, intensiv bitter schmeckendes, bei 245° C. schmelzendes Pulver, welches wenig in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und in Essigsäure löslich ist. Ueber die chemische Natur desselben ist bisher nichts Näheres bekannt.

Murrayin: $C^{18}H^{22}O^{10}$, das Glycosid der *Murraya exotica*, wird erhalten durch Auskochen der Blüthen mit Wasser, Ausziehen der zum Extract eingedampften Abkochungen mit kaltem Wasser und Extrahiren des ungelöst Gebliebenen mit absolutem Alkohol. Aus letzterer Lösung wird hierauf zunächst durch Bleizucker das Murrayetin (s. unten) abgeschieden, sodann das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat eingedampft und das sich ausscheidende Murrayin durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, schwach bitter schmeckendes, bei 170° C. schmelzendes Pulver. In kaltem Wasser und in Aether ist es wenig löslich, leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich häufig als Gallerte ab. Seine Lösung in ätzenden oder kohlensauren Alkalien ist gelb gefärbt und zeigt grünlichblaue Fluorescenz. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in Murrayetin: $C^{12}H^{12}O^{5}$. Letzteres krystallisirt in rhombischen, bei 110° C. schmelzenden, theilweise sublimirenden Nadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. Die Lösungen fluoresciren stark blaugrün, namentlich auf Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien.

Lupiniin: $C^{29}H^{32}O^{16} + 7H^{2}O$*), das Glycosid der Lupinen, *Lupinus luteus*, wird der getrockneten Pflanze durch Auskochen mit Alkohol von

*) Von E. Schulze und J. Barbieri Lupinin (vergl. S. 984) genannt.

50 Proc. entzogen und aus dem Auszuge durch Bleiessig gefällt. Der voluminöse Bleiniederschlag wird alsdann gesammelt, ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Masse hierauf mit viel Wasser erwärmt, filtrirt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Das Lupiniin scheidet sich als eine gelblichweisse, fein-krystallinische Masse ab, welche wenig in kaltem Wasser löslich ist und sich auch in heissem Wasser und in Alkohol nur schwer löst. Ammoniak, Kali- und Natronlauge lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Bei längerem Kochen mit Wasser, rascher durch verdünnte Säure wird es in Glycose und gelbes, amorphes, in kaltem und in heissem Wasser unlösliches Lupigenin: $C^{17}H^{12}O^{6}$, gespalten. Mit Ammoniak geht letzteres eine gelbe, krystallinische, wenig beständige Verbindung: $C^{17}H^{12}O^{6}.NH^{3} + H^{2}O$, ein.

Menyanthin: $C^{30}H^{46}O^{14}$, in den Blättern des Bitterklees, *Menyanthes trifoliata* enthalten, wird gewonnen, indem man den möglichst concentrirten wässerigen Auszug der getrockneten Pflanze bei 60 bis 70° C. mit gekörnter Knochenkohle bis zur vollständigen Entbitterung digerirt und die mit kaltem Wasser ausgewaschene Kohle alsdann mit Alkohol auskocht. Die heiss filtrirten Auszüge werden alsdann von Alkohol befreit, zum Extract eingedampft, dieses zur Entfernung eines kratzend schmeckenden Bitterstoffes mit Aether ausgeschüttelt und hierauf in wässeriger Lösung mit Gerbsäure gefällt. Den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag von gerbsaurem Menyanthin trocknet man mit Bleiweiss und etwas Alkohol ein, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, entfärbt den Auszug durch Thierkohle und verdunstet denselben. Der Rückstand kann durch abermalige Ueberführung in die gerbsaure Verbindung und erneute Zerlegung nöthigenfalls noch weiter gereinigt werden. Das Menyanthin bildet eine gelbliche, bitter schmeckende, neutral reagirende, amorphe Masse, welche bei 60 bis 65° C. erweicht und bei 110 bis 115° C. schmilzt. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbbrauner, allmälig in Violett übergehender Farbe. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und Menyanthol: $C^{8}H^{8}O$:

$$C^{30}H^{46}O^{14} = C^{6}H^{12}O^{6} + 3\,C^{8}H^{8}O + 5\,H^{2}O.$$

Das Menyanthol ist eine flüchtige, bittermandelölartig riechende, aldehydartige Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft sich in eine krystallisirbare Säure verwandelt.

Myronsäure: $C^{10}H^{19}NS^{2}O^{10}$, findet sich als Kaliumsalz in den Samen von *Sinapis nigra, S. juncea, Brassica rapa* und vielleicht noch anderen Cruciferen. Zur Darstellung dieses Kaliumsalzes kocht man 1 kg gepulverten Senfsamens in einem Kolben mit 1 bis 1½ kg Alkohol von 80 bis 85 Proc. so lange, bis etwa 250 g Alkohol abdestillirt sind, presst die Masse dann heiss aus und wiederholt die gleichen Operationen mit dem Rückstande. Der im Wasserbade scharf ausgetrocknete und zerriebene Presskuchen wird alsdann mit dem dreifachen Gewichte kalten Wassers macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand in gleicher Weise mit der zweifachen Gewichtsmenge kalten Wassers behandelt. Die gemischten Auszüge werden hierauf unter Zusatz von etwas Baryumcarbonat zum Syrup eingedampft und dieser nach einander mit 1½ bis 2 kg und dann mit 1 kg Alkohol von 85 Proc. ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24 stündigem Stehen filtrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand auf flachen Tellern der Krystallisation überlassen. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle rührt man mit Alkohol von 75 Proc. zu einem dünnen Breie an, presst sie ab und krystallisirt sie wiederholt aus siedendem Alkohl von 84 bis 90 Proc. um. Ausbeute 0,5 bis 0,6 Proc. Die freie Myronsäure ist in Folge ihrer sehr geringen Beständigkeit kaum bekannt.

Das myronsaure Kalium: $C^{10}H^{18}KNS^2O^{10}$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in kurzen, rhombischen Säulen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol, kaum löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Es ist geruchlos, reagirt neutral und besitzt einen kühlend bitteren Geschmack. Beim Auflösen des myronsauren Kaliums in starker Salzsäure tritt als Zersetzungsproduct sofort Schwefelsäure auf; beim Kochen damit wird ausserdem Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Glycose gebildet. Von Myrosin oder einem frisch bereiteten wässerigen Auszuge des weissen Senfs wird es in Glycose, Kaliumdisulfat und Allylsenföl gespalten:

$$C^{10}H^{18}KNS^2O^{10} = C^6H^{12}O^6 + KHSO^4 + C^3H^5.NCS.$$

Emulsin, Hefe und Speichel bewirken diese Zersetzung nicht. Kalilauge vom specif. Gewicht 1,28 wirkt heftig auf das myronsaure Kalium ein und erzeugt Glycose, Ammoniak, Allylsenföl und Cyanallyl. Beim Erhitzen mit Wasser auf 110 bis 120° entsteht kein Allylsenföl, sondern es werden Schwefelwasserstoff, Schwefel, Cyanallyl und Ammoniak gebildet. Beim Erhitzen des Salzes mit wenig Barytwasser entwickelt sich Senföl, unter Abscheidung von Baryumsulfat. Versetzt man die concentrirte wässerige Lösung des Salzes mit Silbernitratlösung, so entsteht neben Glycose allmälig ein weisser, käsiger Niederschlag der Verbindung [$C^3H^5.NCS + Ag^2SO^4$]. Letztere zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Silbersulfat, Senföl, Schwefelsilber und Cyanallyl.

Ononin: $C^{30}H^{34}O^{13}$, wird aus der getrockneten Wurzel von *Ononis spinosa* dargestellt, indem man dieselbe mit Wasser auskocht, die Abkochung mit Bleiacetat ausfällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausfallende Schwefelblei reisst alles Ononin mit nieder; nach dem Auswaschen und Trocknen kann es dem Niederschlage durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Die bei dem Verdunsten der alkoholischen Auszüge sich ausscheidenden Krystalle sind schliesslich durch Umkrystallisation aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle zu reinigen. Das Ononin bildet farb- und geruchlose, bei 235° C. schmelzende, mikroskopische Nadeln oder Blättchen, welche unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, kaltem Alkohol und Aether sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber, allmälig kirschroth werdender Farbe. Concentrirte Salpetersäure erzeugt unter Gelbfärbung Oxalsäure. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und Formonetin: $C^{24}H^{20}O^6$, beim Kochen mit Barytwasser in Ameisensäure und Onospin: $C^{29}H^{34}O^{12}$:

$$C^{30}H^{34}O^{13} = C^{24}H^{20}O^6 + C^6H^{12}O^6 + H^2O$$
$$C^{30}H^{34}O^{13} + H^2O = C^{29}H^{34}O^{12} + CH^2O^2.$$

Das Formonetin bildet kleine, in Wasser und Aether fast unlösliche, in siedendem Alkohol leicht lösliche Krystalle, die sich mit concentrirter Schwefelsäure violett färben. Beim Kochen mit Barytwasser wird es in Ameisensäure und krystallisirbares Ononetin: $C^{23}H^{22}O^6$, gespalten:

$$C^{24}H^{20}O^6 + 2H^2O = CH^2O^2 + C^{23}H^{22}O^6.$$

Das Ononetin krystallisirt in farblosen, kleinen, bei 120° C. schmelzenden Prismen, welche schwer in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten löslich sind. Die ammoniakalische Lösung desselben färbt sich an der Luft allmälig dunkelgrün; Salzsäure scheidet daraus dunkelrothe Flocken ab. Mit Eisenchlorid färbt sich das Ononetin dunkel kirschroth, mit Braunstein und Schwefelsäure schön roth.

Das Onospin bildet farblose, mikroskopische, zu einer glänzenden Masse zusammentrocknende, bei 162° C. schmelzende Krystalle. Nach dem Schmelzen

und Wiedererstarren zeigt es einen bitterlich-adstringirenden Geschmack. In kochendem Wasser, in Alkohol und in Aetzalkalien ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Gegen Eisenchlorid und gegen Braunstein und Schwefelsäure verhält es sich wie das Ononetin, in welches es auch beim Kochen mit verdünnten Säuren, unter Abspaltung von Glycose übergeht:

$$C^{29}H^{34}O^{12} = C^{23}H^{22}O^{6} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

Das amorphe, dem Glycyrrhizin ähnliche Ononid (Ononisgycyrrhizin): $C^{18}H^{22}O^{8}$ (?), und das anscheinend zu den Bitterstoffen gehörende, krystallisirbare Onocerin: $C^{12}H^{20}O$, welche sich beide neben Ononin in der Wurzel von *Ononis spinosa* finden, sind bis jetzt kaum bekannt.

Paridin: $C^{16}H^{28}O^{7} + 2H^{2}O$ und Paristyphnin: $C^{38}H^{64}O^{18}$, kommen in den Blättern und besonders in der Wurzel von *Paris quadrifolia* vor. Zu ihrer Darstellung erschöpft man die gepulverte, zuvor mit warmem, 2 Proc. Essigsäure enthaltendem Wasser ausgezogene Pflanze mit Alkohol von 85 Proc., concentrirt die erhaltene Tinctur, bis der Rückstand zu einer, beim Erwärmen krystallinisch werdenden Gallerte erstarrt. Letztere liefert nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das Paridin, wogegen das Paristyphnin in der Mutterlauge verbleibt. Diese neutralisirt man mit Ammoniak, fällt sie mit Gerbsäure, wäscht den nach einigen Tagen ausgeschiedenen Niederschlag mit Wasser und digerirt ihn in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd. Das gerbsäurefreie, durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat hinterlässt beim Verdunsten ein Gemisch von Paridin, Paristyphnin und Fett, von denen letzteres durch Behandlung mit Aether, das Paridin durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdunstenlassen, wobei es auskrystallisirt, entfernt wird. Der Rückstand wird endlich in Alkohol gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und freiwillig verdunstet. Das Paridin bildet weisse, seidenglänzende, neutral reagirende Nadeln von kratzendem, nicht bitterem Geschmacke. Es löst sich bei 15° C. in etwa 70 Thln. Wasser (nach anderen Angaben viel weniger), in 50 Thln. Alkohol von 94 Proc., kaum in Aether. Die Lösungen schäumen stark beim Schütteln. Beim Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung zerfällt es in Glycose und harzartiges Paridol: $C^{26}H^{46}O^{9}$.

Das Paristyphnin ist ein gelblich-weisses, amorphes, ekelhaft bitter und kratzend schmeckendes Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Ammoniak, nicht aber in Aether. Durch heisse verdünnte Schwefelsäure zerfällt es zunächst in Glycose und Paridin, bei weiterer Einwirkung wird letzteres alsdann in Paridol und Glycose gespalten (s. oben).

Phillyrin: $C^{27}H^{34}O^{11} + 1\frac{1}{2}H^{2}O$, ist in der Rinde, weniger in den Blättern von *Phillyrea latifolia*, *Ph. angustifolia* und *Ph. media* enthalten. Zur Darstellung engt man die wässerige Abkochung der Rinde auf das vierfache Gewicht der angewendeten Rinde ein, klärt sie mit Eiweiss und versetzt sie mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction. Den nach 20 bis 30 Tagen gebildeten Absatz sammelt man, trocknet und pulvert ihn, um denselben mit Alkohol von 55 Proc. auszukochen. Die Auszüge werden hierauf mit Thierkohle entfärbt, von Alkohol befreit und der Krystallisation überlassen. Das Phillyrin krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in weissen, silberglänzenden, wenig bitter schmeckenden, bei 160° C. schmelzenden Schuppen. Es löst sich bei 9° C. in 1300 Thln. Wasser und 40 Thln. Alkohol; in der Wärme ist es in jenen Lösungsmitteln leicht löslich. Von Aether wird es nicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothvioletter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in krystallisirbares Phillygenin: $C^{21}H^{24}O^{6}$.

Phloridzin: $C^{21}H^{24}O^{10} + 2H^2O$, findet sich in der Wurzelrinde des Apfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbaumes, weniger reichlich in der Rinde des Stammes und der Zweige dieser Bäume, sowie in den Blättern des Apfelbaumes. Zur Darstellung desselben kocht man die frische, nach dem Abschälen sogleich in Wasser gelegte Wurzelrinde des Apfelbaumes mit schwachem Alkohol aus, destillirt den Alkohol von den Auszügen ab und überlässt den Rückstand der Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt. Ausbeute 3 bis 5 Proc. Das Phloridzin bildet weisse, seidenglänzende, geruchlose, bitterlich-süss schmeckende, neutral reagirende Nadeln, welche wasserhaltig bei 108 bis 109° C. schmelzen, bei 130° C. wieder fest werden, um bei 170 bis 171° C. von Neuem zu schmelzen. Es löst sich in etwa 1000 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, kaum in Aether. Die Lösungen sind linksdrehend. Beim Erhitzen auf 200 bis 275° C. geht es in dunkelrothes, amorphes Rufin: $C^{21}H^{20}O^8$, über, welches kaum löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Aetzalkalien ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phloridzin mit gelber, bei mässiger Wärme in Roth übergehender Farbe. Die Lösungen des Phloridzins in Aetzalkalien absorbiren an der Luft Sauerstoff und färben sich in Folge dessen rothbraun. Ammoniakgas wird von dem Phloridzin in einer Menge von 10 bis 12 Proc. absorbirt; es schmilzt dabei und erstarrt endlich zu einer farblosen Masse. An der Luft nimmt letztere zunächst eine gelbe, dann orange, purpurrothe und endlich blaue Farbe an, indem es in Phloridzeïn-Ammoniak: $C^{21}H^{30}N^2O^{13}.NH^3$, übergeht:

$$C^{21}H^{24}O^{10} + 3NH^3 + 3O = C^{21}H^{30}N^2O^{13}.NH^3.$$

Letzteres bildet eine amorphe, blaue, kupferglänzende Masse, die in Wasser mit blauer Farbe löslich ist und durch Alkohol aus dieser Lösung wieder gefällt wird. Essigsäure scheidet aus dieser Lösung das Phloridzeïn: $C^{21}H^{30}N^2O^{13}$, als eine rothbraune, harzartige Masse ab. Eisenchlorid färbt die Lösung des Phloridzins dunkelviolett. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose (Phlorose) und in Phloretin: $C^{15}H^{14}O^5$:

$$C^{21}H^{24}O^{10} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{14}O^5.$$

Das Phloretin bildet weisse, süss schmeckende, bei 180° C. schmelzende, kleine Blättchen, welche sehr wenig in Wasser und in Aether, reichlich in Alkohol, Aetzalkalien und in Eisessig löslich sind. Beim Kochen mit Kalilauge wird es in Phloroglucin: $C^6H^6O^3$ und Phloretinsäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 755), gespalten:

$$C^{15}H^{14}O^5 + H^2O = C^6H^6O^3 + C^9H^{10}O^3.$$

Als Isophloridzin: $C^{21}H^{24}O^{10}$, bezeichnet Rochleder ein dem Phloridzin sehr ähnliches Glycosid, welches in den Blättern des Apfelbaumes enthalten sein soll. Es bildet weisse, glänzende Nadeln, die bei 105° C. zu schmelzen beginnen. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und Isophloretin, welches sich vom Phloretin nur durch die leichtere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Durch concentrirte Kalilauge wird das Isophloretin in Phloroglucin und Isophloretinsäure: $C^9H^{10}O^3$, gespalten.

Populin: $C^{20}H^{22}O^8 + 2H^2O$ oder $C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7 + 2H^2O$ (Benzoylsalicin) ist in der Rinde, den Knospen und in den Blättern von *Populus tremula*, *P. alba* und *P. graeca* enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, versetzt den Auszug mit Bleiessig, ent-

bleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, dampft zum Syrup ein und überlässt letzteren der Krystallisation. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle werden ausgepresst und aus heissem Wasser, unter Anwendung von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Künstlich wird dasselbe durch Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid gebildet:

$$2\,C^{13}H^{18}O^{7} + (C^{7}H^{5}O)^{2}O = 2\,C^{13}H^{17}(C^{7}H^{5}O)O^{7} + H^{2}O.$$

Das Populin bildet feine, weisse, süsslich schmeckende Nadeln, welche entwässert bei 180° C. schmelzen. Es löst sich bei 15° C. in 2400 Thln. Wasser und 100 Thln. absoluten Alkohols. An kochendem Wasser erfordert es 42 Thle. zur Lösung; auch von kochendem Alkohol, sowie von Eisessig wird es leicht gelöst, sehr wenig dagegen von Aether. Seine Lösungen sind linksdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe. Aus seiner Auflösung in kalter Salpetersäure von 1,3 specif. Gew. scheiden sich allmälig Nadeln von Benzoylhelicin: $C^{13}H^{15}(C^{7}H^{5}O)O^{7}$, aus; beim Erwärmen werden dagegen Nitrobenzoësäure, Pikrinsäure und Oxalsäure gebildet. Beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser zerfällt es in Benzoësäure und Salicin. Kaliumdichromat und Schwefelsäure erzeugen viel Salicylsäurealdehyd. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das Populin in Glycose, Benzoësäure und Saliretin: $C^{7}H^{6}O$ (s. Salicin); als intermediäres Product tritt hierbei, ebenso wie bei dem Salicin, Saligenin: $C^{7}H^{8}O^{2}$, auf. Von Emulsin wird es nicht angegriffen, wohl aber unter Bildung von Glycose, Saligenin und Calciumlactat, wenn es mit faulem Käse und Kreide längere Zeit in Berührung bleibt.

Quercitrin: $C^{36}H^{38}O^{20} + 3\,H^{2}O$, Quercitrinsäure, Quercimelin, findet sich in der Quercitronrinde, der von der Oberhaut befreiten Rinde von *Quercus tinctoria*, in den Blättern der Rosskastanie, in den Weinblättern, in den Blättern von *Fraxinus excelsior*, im Hopfen, im Sumach etc. Zur Darstellung desselben wird die zerkleinerte Quercitronrinde 6 Stunden lang mit 5 bis 6 Thln. Alkohol von 85 Proc. gekocht, der Auszug durch Abdestilliren des Alkohols auf die Hälfte eingeengt, dann die Verunreinigungen, unter Zusatz von nicht zu wenig Eisessig, durch alkoholische (nicht überschüssige) Bleiacetatlösung ausgefällt, das Filtrat hierauf durch Schwefelwasserstoff entbleit und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird alsdann mit Alkohol aufgenommen, aus der filtrirten Lösung das Quercitrin durch Wasser gefällt und der Niederschlag endlich noch 4- bis 5 mal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Dem durch Bleiacetat erzeugten Niederschlage kann das noch beigemengte Quercitrin durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen werden. Das Quercitrin bildet schwefelgelbe, glänzende, geruchlose, in alkoholischer Lösung bitter schmeckende Nadeln oder Blättchen, welche bei 168° C. schmelzen. Bei 100° C. verliert es 2 Mol. Krystallwasser, der Rest entweicht erst bei längerem Trocknen bei 125 bis 130° C. Es löst sich in 2485 Thln. kalten und in 143 Thln. kochenden Wassers. In Alkohol, besonders in absolutem ist es leicht löslich, dagegen wird von Aether nur wenig aufgenommen. Ammoniak und verdünnte Aetzalkalien lösen es leicht auf. Die wässerige und alkoholische Lösung des Quercitrins wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Durch Bleizucker und Bleiessig wird es ziemlich vollständig gefällt, jedoch lösen sich die Niederschläge in Essigsäure leicht auf. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure wird besonders Oxalsäure gebildet. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert es Quercetin (s. unten) und brenzliche Producte. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten in Isodulcit: $C^{6}H^{14}O^{6}$, und Quercetin: $C^{24}H^{16}O^{11}$:

$$C^{36}H^{38}O^{20} + 3\,H^{2}O = C^{24}H^{16}O^{11} + 2\,C^{6}H^{14}O^{6}.$$

Quercetin: $C^{24}H^{16}O^{11} + x H^2O$ (Meletin) kommt fertig gebildet vor in den persischen Gelbbeeren (von *Rhamnus amygdalina* etc.), den Beeren von *Hyppophaë rhamnoïdes*, dem Kernholze von *Rhus cotinus* (Fisetholz), der Stammrinde des Apfelbaumes, den Blättern und Blüthen der Rosskastanie, den grünen Theilen von *Calluna vulgaris*, den Theeblättern, den Weinblättern, dem Catechu etc. Bei der Spaltung von Robinin und Rutin tritt es ebenso wie bei dem Quercitrin als Zersetzungsproduct auf. Zur Darstellung des Quercetin kocht man am geeignetsten die wässerige Lösung des Quercitrins mehrere Stunden lang mit sehr wenig verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten scheidet sich dann das Quercetin als schön gelbes, krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes, geruchloses, bitter schmeckendes Pulver ab. Es ist wenig in kochendem, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich. An kaltem, absolutem Alkohol erfordert es 229 Thle., an siedendem 18 Thle. zur Lösung. Aether löst nur sehr wenig davon auf, wogegen Ammoniak und verdünnte Aetzalkalien es leicht mit goldgelber Farbe lösen. Bei raschem Erhitzen schmilzt es unzersetzt über 250° C.; bei höherer Temperatur sublimirt es unter theilweiser Verkohlung. Eisenchlorid ruft in alkoholischer Lösung eine dunkelgrüne, beim Erwärmen in Roth übergehende Färbung hervor. Von kochender, wässeriger Salzsäure wird es nicht zersetzt; Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und wenig Pikrinsäure. Wird das Quercetin mit starker Kalilauge gekocht oder mit 3 Thln. Aetzkali nur so lange geschmolzen, bis die wässerige Lösung einer herausgenommenen Probe an den Rändern eine purpurrothe Färbung annimmt, so enthält die Masse Phloroglucin: $C^6H^6O^3$, und die in feinen Nadeln krystallisirende Quercetinsäure: $C^{15}H^{10}O^7 + 3 H^2O$. Bei weiterer Einwirkung des Aetzkalis wird die in farblosen Körnern oder Prismen krystallisirende Quercimerinsäure: $C^8H^6O^5 + H^2O$, und Paradiscetin: $C^{15}H^{10}O^6$, gebildet. Letzteres wird durch Salzsäure in grünlich-gelben, in Wasser kaum löslichen Flocken abgeschieden, die aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln krystallisiren. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Paradatiscetins violett. Wird das Schmelzen mit Kalihydrat bis zur starken Wasserstoffentwickelung fortgesetzt, so enthält die Schmelze nur noch Phloroglucin und Protocatechusäure. Das aus Quercetin dargestellte Phloroglucin (Querciglucin) scheint nicht identisch zu sein mit dem aus Phloridzin etc. gewonnenen. Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Quercetin werden Phloroglucin und zwei krystallisirbare Säuren, $C^{13}H^{12}O^5$ und $C^7H^8O^3$, gebildet, in saurer Lösung entsteht dagegen ein rother, mit Aetzalkalien sich grün färbender Körper, das Paracarthamin, welches leicht wieder in Quercitrin zurückverwandelt werden kann.

Rhinanthin: $C^{29}H^{52}O^{20}$, ist in dem Samen von *Alectorolophus hirsutus*, *A. major*, *A. minor*, *Melampyrum cristatum*, *Euphrasia Odontites*, *Pedicularis palustris* etc. enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man die Samen von *A. hirsutus* mit Alkohol von 90 Proc. aus, verdampft den Auszug zum Extract, löst dieses in Wasser auf, filtrirt die Lösung durch ein feuchtes Filter und verdampft dieselbe abermals zum Syrup. Letzteren behandelt man alsdann mit einer reichlichen Menge absoluten Alkohols, fügt zum Filtrate Aether zu, giesst die nach tüchtigem Schütteln und längerem Stehen sich bildende obere, weniger gefärbte Schicht ab, wäscht die untere Schicht mit Aether-Alkohol nach und concentrirt die gemischten Flüssigkeiten im Wasserbade. Die beim Erkalten sich ausscheidenden braunen Krystalle von Rhinanthin sind schliesslich durch wiederholte Umkrystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle zu reinigen. Das Rhinanthin bildet farblose, geruchlose, glänzende, bittersüss schmeckende Nadeln, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die

fast farblosen, aus feinen Nadeln bestehenden Warzen aus, die an der Luft bald undurchsichtig werden und zu einem weissen, hygroscopischen Pulver zerfallen. Es ist geruchlos, schmeckt süsslich und reagirt nur sehr schwach sauer. Sein Staub reizt zum Niesen; seine Wirkung ist eine stark giftige. Es löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother, etwas violetter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in amorphes, nicht giftiges Helleboretin: $C^{14}H^{20}O^3$:

$$C^{26}H^{44}O^{15} = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{14}H^{20}O^3.$$

Das Helleboretin scheidet sich in blauen Flocken ab, welche sich in Alkohol mit violetter Farbe lösen.

Helleborin: $C^{36}H^{42}O^6$, findet sich neben Helleboreïn in den Wurzeln von *Helleborus niger*, *H. foetidus* und besonders in alten Wurzeln (0,025 Proc.) von *H. viridis*. Es wird erhalten, indem man die zerkleinerten Wurzeln mit kochendem Alkohol erschöpft, die Auszüge durch Destillation von Alkohol befreit und den Rückstand, welcher Helleborin, Helleboreïn und grünes fettes Oel enthält, wiederholt mit Wasser auskocht. Nach dem Eindampfen der fettfreien Filtrate scheidet sich das Helleborin krystallinisch ab, während Helleboreïn in der Mutterlauge verbleibt. Durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Alkohol ist das Helleborin schliesslich weiter zu reinigen. Es bildet glänzend weisse, geruchlose, neutral reagirende, über 250° C. schmelzende Nadeln, welche in alkoholischer Lösung scharf brennend schmecken. Es wirkt stark giftig. In kaltem Wasser ist es nicht löslich; von Aether wird es wenig, von Alkohol und Chloroform reichlich gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit hochrother Farbe; Wasser scheidet es in weissen Flocken wieder aus dieser Lösung ab. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es nur schwierig und unvollständig, durch concentrirte Chlorzinklösung dagegen leicht und vollständig in Glycose und in weissgraues, amorphes Helleboresin: $C^{30}H^{38}O^4$, gespalten:

$$C^{36}H^{42}O^6 + 4\,H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{30}H^{38}O^4.$$

Hesperidin: $C^{22}H^{26}O^{12}$, findet sich in den reifen und unreifen Früchten der süssen und bitteren Orangen, und zwar besonders in dem weissen, schwammigen Theile der Schalen. Es kommt vor in den Früchten und zum Theil auch in den Blättern und Blattstielen von *Citrus Aurantium*, *C. Limonum*, *C. medica*; *C. vulgaris var. Curassaviensis*, *C. chinensis*, *C. longifolia* u. a., dagegen nicht in *C. decumana*, *C. Bigaradia* und *C. vulgaris*. Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten, unreifen, bitteren Pomeranzen (*Fructus Aurantii immaturi*) zunächst so lange mit kaltem Wasser extrahirt, als diese Auszüge noch durch Bleiacetat gefällt werden, und alsdann der Rückstand mit einem Gemische gleicher Volume Wasser und Alkohol, dem 1 Proc. Aetznatron zugesetzt ist, ausgezogen. Letzterer Auszug wird hierauf mit Salzsäure gefällt, das ausgeschiedene Rohhesperidin gesammelt, ausgewaschen und alsdann mit nicht zu kleinen Mengen Alkohol von 90 Proc. ausgekocht, wodurch Farbstoffe und geringe Mengen von Hesperidin in Lösung gehen. Die derartig behandelte, fast farblose Masse wird nunmehr in stark verdünnter Kalilauge unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol gelöst, aus dieser Lösung das Hesperidin durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und gut ausgewaschen. Ausbeute 10 Proc. Das Hesperidin ist eine weisse, geruch- und geschmacklose, aus feinen Nadeln bestehende, bei 251° C. schmelzende Masse, welche fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sowie in Aether, Chloroform und Benzol ist. Von kochendem Alkohol und besonders von siedender Essigsäure wird es etwas leichter gelöst. Vermöge seiner schwach sauren Eigenschaften wird es von Aetzalkalien

sehr leicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe. Verdampft man die alkalische Lösung des Hesperidins zur Trockne und übersättigt dann den Rückstand mit Schwefelsäure, so tritt bei vorsichtigem Erwärmen eine rothe bis violette Färbung ein. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glycose und Hesperetin: $C^{16}H^{14}O^{6}$, gespalten:

$$C^{22}H^{26}O^{12} = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{16}O^{14}O^{6}.$$

Das Hesperetin bildet weisse, glänzende, süss schmeckende Blättchen, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung bei 224 bis 226° C. In Aetzalkalien ist es leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe. Eisenchlorid färbt es braunroth. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Phloroglucin: $C^{6}H^{6}O^{3}$, und in die in farblosen, bei 228° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Isoferulasäure: $C^{10}H^{10}O^{4}$ (Hesperetinsäure). Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Protocatechusäure: $C^{7}H^{6}O^{4}$.

Aurantiin: $C^{23}H^{26}O^{12} + 4H^{2}O$(?) (Hesperidin von De Vrij, Naringin), ist in allen Theilen, besonders in den Blüthen von *Citrus decumana* enthalten. Es scheidet sich bei der Darstellung von Neroliöl aus jenen Blüthen, beim Stehen der Destillationsrückstände, in Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht zu reinigen sind. Das Aurantiin bildet kleine, citronengelbe, intensiv bitter schmeckende, bei 171° C. schmelzende, monokline Krystalle, die sich in 300 Thln. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. Durch Eisenchlorid wird es braunroth gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es unter Abspaltung von Glycose zersetzt.

Limonin: $C^{22}H^{26}O^{7}$(?), ist in den Kernen der Apfelsinen und Citronen enthalten, denen es durch Extraction mit Alkohol entzogen wird. Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, intensiv bitter schmeckendes, bei 245° C. schmelzendes Pulver, welches wenig in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und in Essigsäure löslich ist. Ueber die chemische Natur desselben ist bisher nichts Näheres bekannt.

Murrayin: $C^{18}H^{22}O^{10}$, das Glycosid der *Murraya exotica*, wird erhalten durch Auskochen der Blüthen mit Wasser, Ausziehen der zum Extract eingedampften Abkochungen mit kaltem Wasser und Extrahiren des ungelöst Gebliebenen mit absolutem Alkohol. Aus letzterer Lösung wird hierauf zunächst durch Bleizucker das Murrayetin (s. unten) abgeschieden, sodann das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat eingedampft und das sich ausscheidende Murrayin durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, schwach bitter schmeckendes, bei 170° C. schmelzendes Pulver. In kaltem Wasser und in Aether ist es wenig löslich, leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich häufig als Gallerte ab. Seine Lösung in ätzenden oder kohlensauren Alkalien ist gelb gefärbt und zeigt grünlichblaue Fluorescenz. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in Murrayetin: $C^{12}H^{12}O^{5}$. Letzteres krystallisirt in rhombischen, bei 110° C. schmelzenden, theilweise sublimirenden Nadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. Die Lösungen fluoresciren stark blaugrün, namentlich auf Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien.

Lupiniin: $C^{29}H^{32}O^{16} + 7H^{2}O$ *), das Glycosid der Lupinen, *Lupinus luteus*, wird der getrockneten Pflanze durch Auskochen mit Alkohol von

*) Von E. Schulze und J. Barbieri Lupinin (vergl. S. 984) genannt.

50 Proc. entzogen und aus dem Auszuge durch Bleiessig gefällt. Der voluminöse Bleiniederschlag wird alsdann gesammelt, ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Masse hierauf mit viel Wasser erwärmt, filtrirt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Das Lupiniin scheidet sich als eine gelblichweisse, fein-krystallinische Masse ab, welche wenig in kaltem Wasser löslich ist und sich auch in heissem Wasser und in Alkohol nur schwer löst. Ammoniak, Kali- und Natronlauge lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Bei längerem Kochen mit Wasser, rascher durch verdünnte Säure wird es in Glycose und gelbes, amorphes, in kaltem und in heissem Wasser unlösliches Lupigenin: $C^{17}H^{12}O^6$, gespalten. Mit Ammoniak geht letzteres eine gelbe, krystallinische, wenig beständige Verbindung: $C^{17}H^{12}O^6 . NH^3 + H^2O$, ein.

Menyanthin: $C^{30}H^{46}O^{14}$, in den Blättern des Bitterklees, *Menyanthes trifoliata* enthalten, wird gewonnen, indem man den möglichst concentrirten wässerigen Auszug der getrockneten Pflanze bei 60 bis 70° C. mit gekörnter Knochenkohle bis zur vollständigen Entbitterung digerirt und die mit kaltem Wasser ausgewaschene Kohle alsdann mit Alkohol auskocht. Die heiss filtrirten Auszüge werden alsdann von Alkohol befreit, zum Extract eingedampft, dieses zur Entfernung eines kratzend schmeckenden Bitterstoffes mit Aether ausgeschüttelt und hierauf in wässeriger Lösung mit Gerbsäure gefällt. Den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag von gerbsaurem Menyanthin trocknet man mit Bleiweiss und etwas Alkohol ein, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, entfärbt den Auszug durch Thierkohle und verdunstet denselben. Der Rückstand kann durch abermalige Ueberführung in die gerbsaure Verbindung und erneute Zerlegung nöthigenfalls noch weiter gereinigt werden. Das Menyanthin bildet eine gelbliche, bitter schmeckende, neutral reagirende, amorphe Masse, welche bei 60 bis 65° C. erweicht und bei 110 bis 115° C. schmilzt. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbbrauner, allmälig in Violett übergehender Farbe. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und Menyanthol: C^8H^8O:

$$C^{30}H^{46}O^{14} = C^6H^{12}O^6 + 3\,C^8H^8O + 5\,H^2O.$$

Das Menyanthol ist eine flüchtige, bittermandelölartig riechende, aldehydartige Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft sich in eine krystallisirbare Säure verwandelt.

Myronsäure: $C^{10}H^{19}NS^2O^{10}$, findet sich als Kaliumsalz in den Samen von *Sinapis nigra, S. juncea, Brassica rapa* und vielleicht noch anderen Cruciferen. Zur Darstellung dieses Kaliumsalzes kocht man 1 kg gepulverten Senfsamens in einem Kolben mit 1 bis 1½ kg Alkohol von 80 bis 85 Proc. so lange, bis etwa 250 g Alkohol abdestillirt sind, presst die Masse dann heiss aus und wiederholt die gleichen Operationen mit dem Rückstande. Der im Wasserbade scharf ausgetrocknete und zerriebene Presskuchen wird alsdann mit dem dreifachen Gewichte kalten Wassers macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand in gleicher Weise mit der zweifachen Gewichtsmenge kalten Wassers behandelt. Die gemischten Auszüge werden hierauf unter Zusatz von etwas Baryumcarbonat zum Syrup eingedampft und dieser nach einander mit 1½ bis 2 kg und dann mit 1 kg Alkohol von 85 Proc. ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24 stündigem Stehen filtrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand auf flachen Tellern der Krystallisation überlassen. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle rührt man mit Alkohol von 75 Proc. zu einem dünnen Breie an, presst sie ab und krystallisirt sie wiederholt aus siedendem Alkohl von 84 bis 90 Proc. um. Ausbeute 0,5 bis 0,6 Proc. Die freie Myronsäure ist in Folge ihrer sehr geringen Beständigkeit kaum bekannt.

Das myronsaure Kalium: $C^{10}H^{18}KNS^2O^{10}$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in kurzen, rhombischen Säulen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol, kaum löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Es ist geruchlos, reagirt neutral und besitzt einen kühlend bitteren Geschmack. Beim Auflösen des myronsauren Kaliums in starker Salzsäure tritt als Zersetzungsproduct sofort Schwefelsäure auf; beim Kochen damit wird ausserdem Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Glycose gebildet. Von Myrosin oder einem frisch bereiteten wässerigen Auszuge des weissen Senfs wird es in Glycose, Kaliumdisulfat und Allylsenföl gespalten:

$$C^{10}H^{18}KNS^2O^{10} = C^6H^{12}O^6 + KHSO^4 + C^3H^5.NCS.$$

Emulsin, Hefe und Speichel bewirken diese Zersetzung nicht. Kalilauge vom specif. Gewicht 1,28 wirkt heftig auf das myronsaure Kalium ein und erzeugt Glycose, Ammoniak, Allylsenföl und Cyanallyl. Beim Erhitzen mit Wasser auf 110 bis 120⁰ entsteht kein Allylsenföl, sondern es werden Schwefelwasserstoff, Schwefel, Cyanallyl und Ammoniak gebildet. Beim Erhitzen des Salzes mit wenig Barytwasser entwickelt sich Senföl, unter Abscheidung von Baryumsulfat. Versetzt man die concentrirte wässserige Lösung des Salzes mit Silbernitratlösung, so entsteht neben Glycose allmälig ein weisser, käsiger Niederschlag der Verbindung $[C^3H^5.NCS + Ag^2SO^4]$. Letztere zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Silbersulfat, Senföl, Schwefelsilber und Cyanallyl.

Ononin: $C^{30}H^{34}O^{13}$, wird aus der getrockneten Wurzel von *Ononis spinosa* dargestellt, indem man dieselbe mit Wasser auskocht, die Abkochung mit Bleiacetat ausfällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausfallende Schwefelblei reisst alles Ononin mit nieder; nach dem Auswaschen und Trocknen kann es dem Niederschlage durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Die bei dem Verdunsten der alkoholischen Auszüge sich ausscheidenden Krystalle sind schliesslich durch Umkrystallisation aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle zu reinigen. Das Ononin bildet farb- und geruchlose, bei 235⁰ C. schmelzende, mikroskopische Nadeln oder Blättchen, welche unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, kaltem Alkohol und Aether sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber, allmälig kirschroth werdender Farbe. Concentrirte Salpetersäure erzeugt unter Gelbfärbung Oxalsäure. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und Formonetin: $C^{24}H^{20}O^6$, beim Kochen mit Barytwasser in Ameisensäure und Onospin: $C^{29}H^{34}O^{12}$:

$$C^{30}H^{34}O^{13} = C^{24}H^{20}O^6 + C^6H^{12}O^6 + H^2O$$
$$C^{30}H^{34}O^{13} + H^2O = C^{29}H^{34}O^{12} + CH^2O^2.$$

Das Formonetin bildet kleine, in Wasser und Aether fast unlösliche, in siedendem Alkohol leicht lösliche Krystalle, die sich mit concentrirter Schwefelsäure violett färben. Beim Kochen mit Barytwasser wird es in Ameisensäure und krystallisirbares Ononetin: $C^{23}H^{22}O^6$, gespalten:

$$C^{24}H^{20}O^6 + 2H^2O = CH^2O^2 + C^{23}H^{22}O^6.$$

Das Ononetin krystallisirt in farblosen, kleinen, bei 120⁰ C. schmelzenden Prismen, welche schwer in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten löslich sind. Die ammoniakalische Lösung desselben färbt sich an der Luft allmälig dunkelgrün; Salzsäure scheidet daraus dunkelrothe Flocken ab. Mit Eisenchlorid färbt sich das Ononetin dunkel kirschroth, mit Braunstein und Schwefelsäure schön roth.

Das Onospin bildet farblose, mikroskopische, zu einer glänzenden Masse zusammentrocknende, bei 162⁰ C. schmelzende Krystalle. Nach dem Schmelzen

und Wiedererstarren zeigt es einen bitterlich-adstringirenden Geschmack. In kochendem Wasser, in Alkohol und in Aetzalkalien ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Gegen Eisenchlorid und gegen Braunstein und Schwefelsäure verhält es sich wie das Ononetin, in welches es auch beim Kochen mit verdünnten Säuren, unter Abspaltung von Glycose übergeht:

$$C^{29}H^{34}O^{12} = C^{23}H^{22}O^{6} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

Das amorphe, dem Glycyrrhizin ähnliche Ononid (Ononisgycyrrhizin): $C^{18}H^{22}O^{8}$ (?), und das anscheinend zu den Bitterstoffen gehörende, krystallisirbare Onocerin: $C^{12}H^{20}O$, welche sich beide neben Ononin in der Wurzel von *Ononis spinosa* finden, sind bis jetzt kaum bekannt.

Paridin: $C^{16}H^{28}O^{7} + 2H^{2}O$ und Paristyphnin: $C^{38}H^{64}O^{18}$, kommen in den Blättern und besonders in der Wurzel von *Paris quadrifolia* vor. Zu ihrer Darstellung erschöpft man die gepulverte, zuvor mit warmem, 2 Proc. Essigsäure enthaltendem Wasser ausgezogene Pflanze mit Alkohol von 85 Proc., concentrirt die erhaltene Tinctur, bis der Rückstand zu einer, beim Erwärmen krystallinisch werdenden Gallerte erstarrt. Letztere liefert nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das Paridin, wogegen das Paristyphnin in der Mutterlauge verbleibt. Diese neutralisirt man mit Ammoniak, fällt sie mit Gerbsäure, wäscht den nach einigen Tagen ausgeschiedenen Niederschlag mit Wasser und digerirt ihn in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd. Das gerbsäurefreie, durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat hinterlässt beim Verdunsten ein Gemisch von Paridin, Paristyphnin und Fett, von denen letzteres durch Behandlung mit Aether, das Paridin durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdunstenlassen, wobei es auskrystallisirt, entfernt wird. Der Rückstand wird endlich in Alkohol gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und freiwillig verdunstet. Das Paridin bildet weisse, seidenglänzende, neutral reagirende Nadeln von kratzendem, nicht bitterem Geschmacke. Es löst sich bei 15° C. in etwa 70 Thln. Wasser (nach anderen Angaben viel weniger), in 50 Thln. Alkohol von 94 Proc., kaum in Aether. Die Lösungen schäumen stark beim Schütteln. Beim Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung zerfällt es in Glycose und harzartiges Paridol: $C^{26}H^{46}O^{9}$.

Das Paristyphnin ist ein gelblich-weisses, amorphes, ekelhaft bitter und kratzend schmeckendes Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Ammoniak, nicht aber in Aether. Durch heisse verdünnte Schwefelsäure zerfällt es zunächst in Glycose und Paridin, bei weiterer Einwirkung wird letzteres alsdann in Paridol und Glycose gespalten (s. oben).

Phillyrin: $C^{27}H^{34}O^{11} + 1\frac{1}{2}H^{2}O$, ist in der Rinde, weniger in den Blättern von *Phillyrea latifolia, Ph. angustifolia* und *Ph. media* enthalten. Zur Darstellung engt man die wässerige Abkochung der Rinde auf das vierfache Gewicht der angewendeten Rinde ein, klärt sie mit Eiweiss und versetzt sie mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction. Den nach 20 bis 30 Tagen gebildeten Absatz sammelt man, trocknet und pulvert ihn, um denselben mit Alkohol von 55 Proc. auszukochen. Die Auszüge werden hierauf mit Thierkohle entfärbt, von Alkohol befreit und der Krystallisation überlassen. Das Phillyrin krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in weissen, silberglänzenden, wenig bitter schmeckenden, bei 160° C. schmelzenden Schuppen. Es löst sich bei 9° C. in 1300 Thln. Wasser und 40 Thln. Alkohol; in der Wärme ist es in jenen Lösungsmitteln leicht löslich. Von Aether wird es nicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothvioletter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in krystallisirbares Phillygenin: $C^{21}H^{24}O^{6}$.

Phloridzin: $C^{21}H^{24}O^{10} + 2H^2O$, findet sich in der Wurzelrinde des Apfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbaumes, weniger reichlich in der Rinde des Stammes und der Zweige dieser Bäume, sowie in den Blättern des Apfelbaumes. Zur Darstellung desselben kocht man die frische, nach dem Abschälen sogleich in Wasser gelegte Wurzelrinde des Apfelbaumes mit schwachem Alkohol aus, destillirt den Alkohol von den Auszügen ab und überlässt den Rückstand der Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt. Ausbeute 3 bis 5 Proc. Das Phloridzin bildet weisse, seidenglänzende, geruchlose, bitterlich-süss schmeckende, neutral reagirende Nadeln, welche wasserhaltig bei 108 bis 109° C. schmelzen, bei 130° C. wieder fest werden, um bei 170 bis 171° C. von Neuem zu schmelzen. Es löst sich in etwa 1000 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, kaum in Aether. Die Lösungen sind linksdrehend. Beim Erhitzen auf 200 bis 275° C. geht es in dunkelrothes, amorphes Rufin: $C^{21}H^{20}O^8$, über, welches kaum löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Aetzalkalien ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phloridzin mit gelber, bei mässiger Wärme in Roth übergehender Farbe. Die Lösungen des Phloridzins in Aetzalkalien absorbiren an der Luft Sauerstoff und färben sich in Folge dessen rothbraun. Ammoniakgas wird von dem Phloridzin in einer Menge von 10 bis 12 Proc. absorbirt; es schmilzt dabei und erstarrt endlich zu einer farblosen Masse. An der Luft nimmt letztere zunächst eine gelbe, dann orange, purpurrothe und endlich blaue Farbe an, indem es in Phloridzeïn-Ammoniak: $C^{21}H^{30}N^2O^{13}.NH^3$, übergeht:

$$C^{21}H^{24}O^{10} + 3NH^3 + 3O = C^{21}H^{30}N^2O^{13}.NH^3.$$

Letzteres bildet eine amorphe, blaue, kupferglänzende Masse, die in Wasser mit blauer Farbe löslich ist und durch Alkohol aus dieser Lösung wieder gefällt wird. Essigsäure scheidet aus dieser Lösung das Phloridzeïn: $C^{21}H^{30}N^2O^{13}$, als eine rothbraune, harzartige Masse ab. Eisenchlorid färbt die Lösung des Phloridzins dunkelviolett. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose (Phlorose) und in Phloretin: $C^{15}H^{14}O^5$:

$$C^{21}H^{24}O^{10} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{14}O^5.$$

Das Phloretin bildet weisse, süss schmeckende, bei 180° C. schmelzende, kleine Blättchen, welche sehr wenig in Wasser und in Aether, reichlich in Alkohol, Aetzalkalien und in Eisessig löslich sind. Beim Kochen mit Kalilauge wird es in Phloroglucin: $C^6H^6O^3$ und Phloretinsäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 755), gespalten:

$$C^{15}H^{14}O^5 + H^2O = C^6H^6O^3 + C^9H^{10}O^3.$$

Als Isophloridzin: $C^{21}H^{24}O^{10}$, bezeichnet Rochleder ein dem Phloridzin sehr ähnliches Glycosid, welches in den Blättern des Apfelbaumes enthalten sein soll. Es bildet weisse, glänzende Nadeln, die bei 105° C. zu schmelzen beginnen. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und Isophloretin, welches sich vom Phloretin nur durch die leichtere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Durch concentrirte Kalilauge wird das Isophloretin in Phloroglucin und Isophloretinsäure: $C^9H^{10}O^3$, gespalten.

Populin: $C^{20}H^{22}O^8 + 2H^2O$ oder $C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7 + 2H^2O$ (Benzoylsalicin) ist in der Rinde, den Knospen und in den Blättern von *Populus tremula*, *P. alba* und *P. graeca* enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, versetzt den Auszug mit Bleiessig, ent-

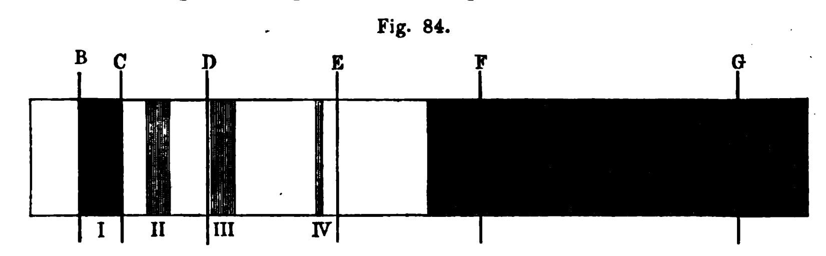
durch absoluten Alkohol entzogen. Es bildet eine amorphe, leicht zersetzliche, braungelbe Masse, die in Wasser und Alkohol löslich ist.

Chlorophyll (Blattgrün), kommt gebunden an Protoplasma in Form von abgerundeten, mehr oder minder zusammengeballten, bisweilen auch stern- und bandförmigen Massen in allen selbstständig assimilirenden, und auch in einigen schmarotzenden Pflanzen (z. B. *Neottia nidus avis*) vor. Es ist die Ursache der Grünfärbung der Blätter und anderer grüner Pflanzentheile. Ueber die Entstehung des Chlorophylls ist nur sehr wenig bekannt; sie ist abhängig von dem Vorhandensein einer gewissen Temperatur und einer gewissen Lichtintensität, besonders der Einwirkung der gelben Strahlen des Spectrums und der rechts und links davon gelegenen. Alle Hypothesen über den Zusammenhang des Chlorophylls mit dem Ernährungsprocesse der Pflanze, sowie über die physiologische Bedeutung und über die Functionen desselben überhaupt, haben, wenn man absieht von der durch dasselbe bewirkten Aufnahme von Kohlensäureanhydrid, der Abgabe von Sauerstoff und der Bildung von Stärke oder dieser physiologisch gleichwerthiger Stoffe, sich bis jetzt als unzulänglich erwiesen. Fast noch lückenhafter und unsicherer ist die chemische Kenntniss dieses Farbstoffs. Die vielfachen Widersprüche, welche in den zahlreichen Arbeiten obwalten, die über die chemische und physikalische Natur des Chlorophylls vorliegen, finden eine Erklärung in der überaus leichten Zersetzbarkeit desselben und der hierdurch erschwerten, wenn nicht unmöglich gemachten Reindarstellung. Das Chlorophyll kann den frischen, grünen Pflanzentheilen durch Extraction mittelst Alkohol, Aether, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln entzogen werden. Das Chlorophyll wird leichter ausgezogen, wenn man die frischen Blätter, um sie zu tödten, zunächst mit Wasser abkocht, sie dann durch Abpressen möglichst von Wasser befreit, sie mit Alkohol abspült und sie dann mit dem betreffenden Lösungsmittel extrahirt. Die auf diese Weise gewonnenen Lösungen zeigen in durchfallendem Lichte eine intensiv grüne, bei starker Concentration eine rothe Färbung und besitzen blutrothe Fluorescenz. Ausser Chlorophyll enthalten dieselben jedoch noch verschiedene Stoffe, wie Fett, Wachs, Harz, stickstoffhaltige Körper, die zu dem Farbstoffe in keinerlei Beziehung stehen. Die vollständige Beseitigung dieser Beimengungen, ohne dabei das Chlorophyll zu verändern oder zu zersetzen, ist bisher bei der geringen Beständigkeit dieses Farbstoffes nicht gelungen. Das nach den verschiedenen, im Laufe der Zeit in Vorschlag gebrachten Methoden dargestellte Chlorophyll besteht daher gewöhnlich aus einem Gemische des Farbstoffs mit anderen Pflanzenbestandtheilen, oder es ist ein Zersetzungs- oder Spaltungsproduct des naturellen Pigments. Letzteres gilt von dem Chlorophyll von Berzelius und von Kromeyer und Ludwig, von dem Chlorophyll Sachsse's, von dem Chlorophyllan von Hoppe-Seyler (s. unten) etc.

Seiner Elementarzusammensetzung nach besteht das Chlorophyll aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Ob dasselbe Phosphor, sowie auch Eisen, welches man als einen nothwendigen Bestandtheil des Chlorophylls oder als nothwendig zu seiner Entstehung betrachtet, enthält, ist noch zweifelhaft. Sehr charakteristisch für die Lösungen des Chlorophylls ist sein Absorptionsspectrum. Eine sehr concentrirte Lösung desselben lässt nur das am wenigsten brechbare Roth vor der Fraunhofer'schen Linie *B* hindurchgehen, während der Rest des Spectrums absorbirt wird. Bei stärkerer Verdünnung kommt zunächst das Grün wieder zum Vorschein, und zwar getheilt durch einen schwachen Absorptionsstreifen. Bei noch weiterer Verdünnung tritt dann erst das eigentliche, für das Chlorophyll charakteristische Absorptionsspectrum (Fig. 84) hervor. Dasselbe zeigt *I* im Roth, zwischen den Fraunhofer'schen

Linien *B* und *C*, einen breiten, dunklen Absorptionsstreifen, *II* einen schwächeren Absorptionsstreifen im Orange, zwischen *C* und *D*, *III* einen schwächeren Absorptionsstreifen im Grüngelb, unmittelbar hinter *D*, *IV* einen schmalen Absorptionsstreifen im Grün, vor der Linie *E*. Letzterer ist derselbe Streifen, welcher auch bei etwas grösserer Concentration der Lösung beobachtet wird. Von allen Streifen ist *I* der schwärzeste und charakteristischste; er tritt noch auf in Chlorophylllösungen, deren grünliche Färbung kaum noch wahrnehmbar ist.

Fig. 84.



Schüttelt man eine alkoholische Chlorophylllösung mit Ligroïn, so geht in letzteres vorzugsweise ein blauer, als Kyanophyll bezeichneter Farbstoff über, während in dem Alkohol ein gelber, Xanthophyll genannter Farbstoff gelöst bleibt. Ob jedoch das Chlorophyll thatsächlich aus einem Gemische von Kyanophyll und Xanthophyll, wie es nach diesem Verhalten den Anschein hat, besteht, oder ob diese Stoffe schon als Spaltungsproducte des Chlorophylls anzusehen sind, ist noch zweifelhaft.

Wie bereits erwähnt, zeichnen sich die Lösungen des Chlorophylls durch eine grosse Unbeständigkeit aus. Sie ändern bereits ihre Farbe (indem letztere in Folge einer Oxydation aus Grün in Braungelb übergeht), wenn sie der Luft und dem Lichte ausgesetzt werden. Diese Zersetzung vollzieht sich um so rascher, je mehr das betreffende Lösungsmittel Sauerstoff zu absorbiren vermag. Auch in der lebenden Pflanze scheint das Chlorophyll, im Zusammenhange mit dem Assimilationsprocesse, eine abwechselnde Zerstörung und Neubildung zu erfahren. Durch Salzsäure, auch durch Weinsäure, Aepfelsäure und Oxalsäure, wird das Chlorophyll in einen blaugrünen Farbstoff, das Phyllocyanin oder die Phyllocyansäure, und in einen gelben, das Phylloxanthin zerlegt. Schüttelt man die salzsaure Lösung des Chlorophylls mit Aether, so nimmt dieser das Phylloxanthin mit gelber Farbe auf, wogegen das Phyllocyanin in der Lösung verbleibt.

Darstellung von Chlorophyll, Phyllocyan und Chlorophyllan.

Nach Berzelius wird das Chlorophyll dargestellt, indem man frische Blätter mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung im Wasserbade eindampft, den Rückstand mit Salzsäure von 1,14 specif. Gew. wiederholt auszieht, die klare Lösung mit Wasser fällt, das ausgeschiedene Chlorophyll in Kalilauge löst und mit Essigsäure wieder ausfällt. Das Chlorophyll scheidet sich hierbei in grünen, amorphen Flocken aus, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, concentrirter Schwefelsäure, starker Salzsäure und wässerigen Aetzalkalien sind.

Nach Kromayer und Ludwig wird das Phyllocyanin, der blaugrüne Bestandtheil des Chlorophylls, dargestellt, indem man den ausgepressten, trüben

Saft der grünen Blätter des Winterweizens mit etwas Alkohol vermischt, die Mischung im Wasserbade erwärmt, das entstandene Coagulum aus Eiweiss und Chlorophyll von der gelbbraunen Flüssigkeit trennt, mit Wasser wäscht, auspresst und mit Aether extrahirt. Der Aether wird alsdann vom Auszuge abdestillirt, der dunkelgrüne Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und das Ungelöste in kochendem Alkohol gelöst. Hierauf fügt man zu der Lösung etwas alkoholische Kalilauge zu, erhitzt kurze Zeit zum Sieden, verdünnt die grüne Flüssigkeit mit Wasser und neutralisirt sie mit Salzsäure. Der entstandene gelbe Niederschlag ist sodann abzufiltriren, die tiefblaue Lösung dagegen im Wasserbade einzudampfen und das in blauen Flocken sich allmälig abscheidende Phyllocyanin zu sammeln. Dasselbe bildet nach dem Trocknen eine spröde, dunkelblaue, amorphe Masse, die von Alkohol mit blauer Farbe, welche durch Zusatz von concentrirter Salzsäure in Blaugrün übergeht, gelöst wird.

Sachsse bereitete das Phyllocyan, indem er frische Blätter von *Allium ursinum* und von *Primula elatior* mit Wasser kochte, die Masse abpresste, sie mit Alkohol zweimal extrahirte und sie dann nach Entfernung des Alkohols mit Petroleumbenzin von 0,7 specif. Gew. heiss auszog. Nach Vereinigung der beiden Auszüge geht das Blattgrün hauptsächlich in das Benzin hinein, während in der darunter befindlichen alkoholischen Schicht die gelben Farbstoffe gelöst bleiben. Behandelt man alsdann die Benzinlösung mit Natrium, so scheidet sich nach 8 bis 14 Tagen ein voluminöser Niederschlag ab, während die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Einleiten von Kohlensäure beschleunigt die Abscheidung. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und durch Auswaschen und Auskochen mit Benzin gereinigt. Im getrockneten Zustande bildet der derartig gewonnene Farbstoff eine fast schwarze, seifenartige Masse, welche sich in absolutem Alkohol und auch in Wasser zu einer feurig grünen, prachtvoll fluorescirenden Flüssigkeit löst. Durch Zusatz von Salzsäure oder durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid wird aus jenen Lösungen ein grüner, flockiger Körper abgeschieden, während ein kohlehydratartiger Stoff in Lösung bleibt. Durch die Einwirkung der Salzsäure werden ausser letzteren Verbindungen noch zwei Substanzen gebildet, welche den gelben, das Chlorophyll begleitenden Farbstoffen ähneln.

Zur Gewinnung des Chlorophyllans, des sogenannten krystallisirten Chlorophylls, werden nach Hoppe-Seiler frische Grasblätter durch wiederholte Extraction mit Aether erschöpft und dann mit kochendem absolutem Alkohol extrahirt. Beim Erkalten dieses alkoholischen Auszuges scheiden sich feine rothe Krystallblättchen von Erythrophyll (vielleicht identisch mit dem rothen Farbstoffe der herbstlichen Blätter) ab, welche roth im durchfallenden, grünlich bis weiss-silberglänzend im auffallenden Lichte erscheinen. Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit wird bei mässiger Wärme verdunstet, der Rückstand mit Wasser von Salzen und Zucker befreit und hierauf in Aether gelöst. Die beim Verdunsten des Aethers sich ausscheidenden Krystallkörner werden mit kaltem Alkohol gewaschen, in heissem Alkohol gelöst, das beim Erkalten sich wieder Ausscheidende abermals mit kaltem Alkohol gewaschen und dann in Aether gelöst. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich reinere Krystalle ab, die durch Wiederholung obiger Operationen noch weiter gereinigt werden können. Das Chlorophyllan bildet kleine, flache, dunkelgrüne, häufig rosettenförmig vereinigte Nadeln und Tafeln von der Consistenz des Bienenwachses, welche im durchfallenden Lichte braun erscheinen. Sie schmelzen im völlig trocknen Zustande oberhalb 110° C. zu einer schwarzen Flüssigkeit. In kaltem Alkohol ist das Chlorophyllan schwer löslich, von kochendem Alkohol, von Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther wird es

leicht gelöst. Die alkoholische, olivengrüne Lösung zeigt rothe Fluorescenz ähnlich der frisch bereiteten Chlorophylllösung. Die ätherische Lösung des Chlorophyllans zeigt noch, wenn sie 0,001 g davon im Liter enthält, den charakteristischen Absorptionsstreifen des Chlorophylls im Roth zwischen *B* und *C* (s. Fig. 84); die Absorptionsstreifen zwischen *D* und *F* erscheinen dunkler und breiter als bei frischen Pflanzenauszügen. Mit Reductionsmitteln liefert es gelbe, mit Oxydationsmitteln rothe und andere Farbstoffe. Beim Kochen mit alkoholischem Kali liefert es Cholin (s. S. 489), Glycerinphosphorsäure (s. S. 189) und die in blauschwarzen Rhomboëdern krystallisirende Chlorophyllansäure. Bei der Analyse des Chlorophyllans wurden in Procenten gefunden C: 73,34; H: 9,72; N: 5,68; P: 1,38; Mg: 0,34; O: 9,52.

In welcher Beziehung das Hypochlorin, welches sich nach Pringsheim in jeder chlorophyllgrünen Pflanzenzelle befindet, zum Chlorophyll steht, ist zweifelhaft. Das Gleiche gilt von dem gelben Etiolin, welches sich in den bei Lichtabschluss aufgezogenen (etiolirten) Pflanzen findet. Dasselbe ist vielleicht identisch mit dem Xanthophyll der chlorophyllhaltigen Blätter (s. oben), dagegen verschieden von dem Xanthophyll der herbstlich gelben Blätter (s. S. 1142).

Ueber die Farbstoffe der Florideen, Fucusarten, Algen und Flechten, welche als Phykochrom, Phykoerythrin, Phykocyan, Phykohaematin etc. bezeichnet werden, ist vorläufig nur wenig Positives bekannt.

Curcumin: $C^{28}H^{26}O^{8}$ (?) (Curcumagelb), ist neben einem im Wesentlichen zwischen 220 und 250° C. siedenden Oele der Formel $C^{10}H^{14}O$ in der Curcumawurzel, der Wurzel von *Curcuma longa* und *C. viridiflora* enthalten. Zur Darstellung desselben erschöpft man zerkleinerte Curcumawurzel im Fettextractionsapparate (s. Milch) mit Schwefelkohlenstoff und extrahirt dann den Rückstand in der gleichen Weise mit Aether. Die nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Masse wird mit kaltem Alkohol gewaschen und alsdann wiederholt aus siedendem Alkohol oder siedendem Benzol umkrystallisirt. Das Curcumin bildet gelbe, bei 177 bis 178° C. schmelzende Prismen, welche in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, leicht löslich sind. In Benzol ist es in der Kälte sehr wenig (1:2000), in Schwefelkohlenstoff, auch in der Wärme, gar nicht löslich. Die Lösungen des Curcumins sind intensiv gelb gefärbt und zeigen grünliche Fluorescenz. Von wässerigen, ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es mit intensiv rothbrauner Farbe gelöst. Durch Kalk- und Barytsalze wird die Lösung des Curcumins rothbraun, durch Bleisalze feurigroth gefällt. Durch Borsäurelösung wird das Curcumin erst nach dem Trocknen rothbraun gefärbt; verdünnte Säuren verhindern die Reaction nicht, verdünnte Aetzalkalien führen dagegen die rothbraune Farbe in Blaugrün über: Reaction auf Borsäure, s. I. anorg. Thl., S. 333. — Kocht man eine alkoholische Curcuminlösung bei Gegenwart von Borsäure mit verdünnter Schwefelsäure, so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Färbung an, und es scheidet sich beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser ein rothes, metallisch grün glänzendes Krystallpulver, das sogenannte Rosocyanin ab. Letzteres ist in Wasser und in Aether unlöslich; Alkohol löst es mit rother, auf Zusatz von Aetzalkali vorübergehend in Lasurblau übergehender Farbe. Concentrirte Mineralsäuren lösen das Curcumin nur in geringer Menge auf, und zwar unter Zersetzung mit carmoisinrother Farbe. Von Salpetersäure wird es in Oxalsäure, von Chromsäure in Terephtalsäure, durch schmelzendes Aetzkali in Protocatechusäure übergeführt.

Die Verwendung des Curcumagelbs zum Färben von Wolle und Seide ist eine sehr geringe. Im unreinen Zustande findet dasselbe in Gestalt von Cur-

cumatinctur (aus 1 Thl. zerkleinerter Curcumawurzel und 4 bis 5 Thln. starken Alkohols unter Anwendung von Wärme bereitet) und von Curcumapapier (Schreibpapier, welches mit obiger, zuvor filtrirten Tinctur gefärbt und dann getrocknet ist) zur Erkennung alkalisch reagirender Flüssigkeiten Verwendung. Der Curcumafarbstoff ist jedoch ein weniger empfindliches Reagens als der Farbstoff des Lackmus.

Zur Erkennung des Curcumagelbs lässt man einen Chloroform- oder Alkoholauszug desselben auf einem Papiere eintrocknen, welches mit phosphorsäurehaltiger Borsäurelösung imprägnirt ist; das Papier nimmt alsdann eine rothbraune Färbung an, die durch verdünnte Natronlauge in Blaugrün oder Grünschwarz übergeht.

Euxanthinsäure: $C^{19}H^{16}O^{10} + 3H^2O$ (Purreesäure, Porrissäure), kommt im Wesentlichen an Magnesium gebunden im Purree vor. Das Purree kommt aus Ostindien und China in kugeligen, etwa 100 g schweren, aussen braunen, innen schön gelben Massen in den Handel. Ueber seinen Ursprung ist wenig Positives bekannt; es soll durch Eindampfen eines mit Magnesia gemischten Pflanzensaftes dargestellt werden. Früher wurde es als der eingetrocknete Harn von Kameelen, Büffeln und Elephanten bezeichnet oder auch als der Bodensatz des Harns jener Thiere nach dem Genusse gewisser Früchte (z. B. von *Mangostana mangifer*), oder auch als Darm- oder Gallenstein betrachtet. Das Purree dient zur Darstellung des *Jaune indien* oder *Indian-Yellow*. Zur Gewinnung der Euxanthinsäure kocht man das Purree mit Wasser, welches nur wenig von dem euxanthinsauren Magnesium löst, aus und behandelt dann den Rückstand mit heisser verdünnter Salzsäure. Die aus dem Filtrate auskrystallisirende Euxanthinsäure wird hierauf mit kaltem Wasser gewaschen, mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen, das auskrystallisirende Ammoniumsalz durch Salzsäure zerlegt und die freie Säure aus Alkohol umkrystallisirt. Die Euxanthinsäure bildet glänzende, strohgelbe Nadeln, welche wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Aether löslich sind. Sie ist eine einbasische Säure, deren Alkalisalze in Wasser löslich sind. Die übrigen Salze lösen sich wenig oder gar nicht in Wasser. Aus Wasser krystallisirt die Euxanthinsäure mit 3 Mol. H^2O, aus Alkohol nur mit 1 Mol. H^2O. Beim Erhitzen auf 160 bis 180° C. zerfällt sie in Kohlensäure, Wasser und Euxanthon: $C^{13}H^8O^4$ (Purrenon, Porron). Letztere Verbindung entsteht auch beim Erhitzen der euxanthinsauren Salze, beim Lösen von Euxanthinsäure in concentrirter Schwefelsäure, sowie beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Euxanthinsäure in absolutem Alkohol. Das Euxanthon bildet blassgelbe, sublimirbare Nadeln oder Blätter, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol und in Kalilauge sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Hydrochinon und die in gelben Warzen oder Nadeln krystallisirende Euxanthonsäure: $C^{13}H^{10}O^5$. Werden die Dämpfe des Euxanthons im Wasserstoffstrome über erhitzten Zinkstaub geleitet, so geht es in das in weissen, bei 99° C. schmelzenden Schuppen krystallisirende Carbodiphenylen: $(C^6H^4)^2CO$, über. Kalte Salpetersäure von 1,31 specif. Gewicht verwandelt die Euxanthinsäure in Nitroeuxanthinsäure: $C^{19}H^{15}(NO^2)O^{10}$, beim Erhitzen damit entsteht Trinitroeuxanthon: $C^{13}H^5(NO^2)^3O^4$ (Porphyrinsäure, Kokkinonsäure), und bei weiterer Einwirkung Trinitroresorcin (s. S. 709) und Oxalsäure.

Hämatoxylin: $C^{16}H^{14}O^6 + 3H^2O$, findet sich in dem Blau- oder Campechenholze, dem von Splint und Rinde befreiten Kernholze von *Haema-*

toxylon Campechianum. Man stellt es am besten aus dem käuflichen, trocknen Blauholzextracte (dem wässerigen Extracte des Campechenholzes), welches 10 bis 12 Proc. davon enthält, dar, indem man dasselbe mit viel Sand mengt und wiederholt mit wasserhaltigem Aether auskocht. Die erhaltenen Auszüge werden durch Abdestilliren bis zur Syrupsconsistenz concentrirt und nach Zusatz von etwas Wasser der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach dem Abpressen und Waschen mit kaltem Wasser aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure oder von Natrium- oder Ammoniumdisulfit umkrystallisirt. Das Hämatoxylin krystallisirt gewöhnlich mit 3 Mol. H^2O in farblosen, glänzenden, quadratischen Säulen, seltener mit 1 Mol. H^2O in rhombischen Krystallen. Bei 100 bis 120° C. verlieren die Krystalle, gewöhnlich unter Schmelzung, ihren Wassergehalt. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung besitzt stark süssen Geschmack und ein Drehungsvermögen nach rechts. Am Lichte nimmt das Hämatoxylin allmälig röthliche Färbung an. Von wässerigem Ammoniak, sowie von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es bei Luftzutritt mit purpurrother Farbe gelöst. Die ammoniakalische Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und enthält dann Hämateïn: $C^{16}H^{12}O^6$ (s. unten). Die gleiche Verbindung entsteht beim Stehenlassen einer mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure versetzten ätherischen Hämatoxylinlösung. Bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure wird Oxalsäure gebildet. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Pyrogallol; letzteres tritt neben Resorcin auch bei der trocknen Destillation des Hämatoxylins auf. Barytwasser und Bleiessig erzeugen in wässeriger, luftfreier Hämatoxylinlösung zunächst einen weissen, bei Luftzutritt bald blau werdenden Niederschlag. Alaunlösung färbt die Hämatoxylinlösung schön roth, Kaliumdichromat allmälig schwarz, Ammoniumvanadat tief blauschwarz. Zinnchlorür erzeugt einen rosenrothen, Kupfersalze geben einen grünlich-grauen, bald blau werdenden, Eisenoxydsalze einen schwarzvioletten Niederschlag. Das Hämatoxylin scheint in naher Beziehung zum Brasilin (s. S. 1142) zu stehen, von dem es sich nur durch den Mehrgehalt eines Atomes Sauerstoff unterscheidet.

Die wässerige Lösung des Hämatoxylins ist ein äusserst empfindliches Reagens auf freies Ammoniak, sowie überhaupt auf alkalisch reagirende Körper: eintretende Purpurfärbung —. Dasselbe hat daher zeitweilig als Indicator in der Maassanalyse, sowie zur Herstellung von Reagenspapier Verwendung gefunden.

Das Campechenholzextract lässt sich leicht erkennen an den Farbenveränderungen, welche seine wässerige Lösung durch Aetzalkalien, Alaunlösung, Kaliumdichromat, Eisensalze, Ammoniumvanadat etc. erleidet (s. oben).

Hämateïn: $C^{16}H^{12}O^6$, ist das Umwandlungsproduct des Hämatoxylins, welches aus letzteren bei Gegenwart einer Base durch Einwirkung der Luft gebildet wird. Dasselbe scheidet sich als Ammoniumverbindung in kleinen violettschwarzen Krystallen ab, wenn eine ammoniakalische Hämatoxylinlösung in flachen Gefässen der Luft ausgesetzt wird. Aus dem Hämateïn-Ammoniak: $C^{16}H^{10}(NH^4)^2O^6$, wird das Hämateïn durch Erhitzen auf 130° C. oder durch Behandeln mit Essigsäure gewonnen. Das Hämateïn bildet eine dunkelgrüne, metallglänzende, in dünnen Schichten roth durchscheinende Masse, die sich wenig in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst. Bei der Umkrystallisation aus Aether scheidet es sich in metallglänzenden, rothen Krystallen ab. Von Aetzalkalien wird es mit blauer Farbe gelöst.

Beim Kochen mit wässeriger schwefliger Säure wird es in Hämatoxylin zurückverwandelt.

Luteolin: $C^{20}H^{14}O^{8}$ *), der gelbe Farbstoff des Wau, *Reseda luteola*, wird gewonnen, indem man die Pflanze mit Wasser, dem der achte Theil Alkohol von 50 Proc. zugesetzt ist, auskocht, den Auszug heiss filtrirt und erkalten lässt. Das in grauen Flocken ausgeschiedene unreine Luteolin wird alsdann in wenig heissem Alkohol gelöst, die Lösung in Wasser hinein filtrirt und die trübe Mischung zum Kochen erhitzt. Die weitere Reinigung des beim Erkalten wieder ausgeschiedenen Luteolins geschieht durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol. Das Luteolin bildet kleine, gelbe, glänzende Nadeln, welche $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Es schmilzt unter Zersetzung oberhalb 320^0 C. Es ist löslich in 14000 Thln. kalten und in 5000 Thln. kochenden Wassers, in 37 Thln. Alkohol und in 625 Thln. Aether. Ammoniak, ätzende und kohlensaure Alkalien lösen es mit tief gelber Farbe. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es in Phloroglucin und Protocatechusäure zerlegt. Kochende Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure.

Morin: $C^{12}H^{8}O^{5}$ (Morinsäure), findet sich neben Maclurin (s. S. 904) im Gelbholze, dem Stammholze von *Morus tinctoria s. Maclura tinctoria*. Behufs Gewinnung desselben, wird das bei der Darstellung des Maclurins (s. S. 905) ausgeschiedene Rohmorin mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gekocht, um den beigemengten Morinkalk zu zersetzen, das ausgeschiedene Morin nach dem Erkalten mit Wasser gewaschen, in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung noch heiss mit $^2/_3$ ihres Volums an heissem Wasser versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Morin in gelben Nadeln aus, die durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol farblos erhalten werden. Das Morin bildet glänzende, farblose, schwach bitter schmeckende, schwach sauer reagirende Nadeln, die 1 Mol. H^2O enthalten. An der Luft färbt es sich durch Aufnahme von Ammoniak gelb. Es löst sich in 4000 Thln. kalten und in 1060 Thln. kochenden Wassers. In Alkohol ist es leicht löslich, weniger leicht in Aether. Von wässerigen ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es leicht, und zwar mit tief gelber Farbe gelöst. Eisenchlorid färbt die alkoholische Morinlösung olivengrün. Durch schmelzendes Kalihydrat wird Phloroglucin und Oxalsäure gebildet. Concentrirte Salpetersäure erzeugt Trinitroresorcin (s. S. 709). Wird die saure wässerige Lösung des Morins mit Natriumamalgam behandelt, so tritt zunächst eine blaue, dann grüne und endlich gelbe Färbung ein; die Lösung enthält alsdann Phloroglucin. Die saure alkoholische Lösung des Morins färbt sich durch Natriumamalgam roth in Folge der Bildung von Isomorin, welches sich beim Abdampfen in rothen Krystallen ausscheidet; beim Erhitzen der Lösung unter Zusatz von etwas Aetzkali geht das Isomorin wieder in Morin über.

Als Orseille, Persio und Lackmus werden Farbstoffe bezeichnet, welche aus verschiedenen Flechtenarten durch einen eigenthümlichen Gährungsprocess gebildet werden. Als die Grundsubstanz derselben ist das Orcin: $C^6H^3(CH^3)(OH)^2 + H^2O$ (s. S. 711), zu betrachten, welches zum Theil bereits fertig gebildet in jenen Flechten vorkommt, zum Theil erst als Zersetzungsproduct der Flechtensäuren erzeugt wird. Bei Gegenwart von Luft, Feuchtigkeit und Ammoniak verwandelt sich das Orcin in das Orceïn: $C^7H^7NO^3$, welches den wesentlichsten färbenden Bestandtheil der Orseille ausmacht:

$$C^7H^8O^2 + NH^3 + 3O = C^7H^7NO^3 + 2H^2O.$$

*) Nach Schützenberger $C^{12}H^{8}O^{5}$.

Findet die Einwirkung des Ammoniaks und der feuchten Luft auf Orcin bei Gegenwart von Alkalicarbonaten statt, so entsteht, vermuthlich durch Oxydation des zunächst gebildeten Orceïns, der blaue Farbstoff des Lackmus.

Das Orceïn: $C^7H^7NO^3$, lässt sich leicht erhalten, wenn man zerriebenes, nicht ganz trocknes Orcin in einem Schälchen unter eine Glasglocke stellt, worunter sich gleichzeitig ein Gefäss mit starker Ammoniakflüssigkeit befindet. Die braun gewordene Masse wird alsdann in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak gelöst und aus der Lösung das Orceïn durch Essigsäure gefällt. Das Orceïn bildet ein rothbraunes, amorphes Pulver, welches sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, und zwar mit scharlachrother Farbe löst. In wässerigem Ammoniak löst es sich mit violetter, in wässerigen Aetzalkalien mit purpurrother Farbe. Aus diesen Lösungen scheiden Säuren wieder das Orceïn, Chlornatrium die Verbindungen des Orceïns mit Alkali, die meisten Metallsalze dagegen rothe Farbenlacke ab. Durch nascirenden Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und andere reducirende Agentien wird das Orceïn entfärbt.

Orseille. Zur Darstellung der Orseille dienen besonders Flechten der Familien *Roccella* und *Lecanora* (*R. tinctoria*, *R. fuciformis*, *R. Montagnei*, *L. parella*, *L. tartarea* etc.). Die Bereitung derselben geschieht besonders in Frankreich und in England. Zu diesem Zwecke werden die getrockneten Flechten in ein feines Pulver verwandelt, mit gefaultem Harn oder in neuerer Zeit mit Ammoniaklösung übergossen und einige Wochen der Gährung überlassen. Zuweilen wird dem Gemische auch etwas Kalk und etwas Alaun, auch wohl etwas Arsenigsäureanhydrid zugesetzt, um die Fäulniss zu verhindern. Die Orseille kommt als ein röthlicher oder purpurfarbener Teig — *Orseille en pâte* — von eigenthümlich veilchenartigem Geruche und von alkalischem Geschmacke in den Handel. In Frankreich unterscheidet man *Orseille de mer* und *Orseille de terre*, je nachdem zur Gewinnung ausländische Flechten (von den canarischen Inseln, den Mittelmeerküsten, Madagascar, Lima etc.) oder einheimische Flechten (aus der Auvergne, den Pyrenäen etc.) verwendet werden. Die blau-violetten oder roth-violetten Nüancen der pastenförmigen Orseille werden durch grösseren oder geringeren Zusatz von Kalk oder Ammoniak bei der Bereitung bedingt. Orseilleextract oder Orseillecarmin wird durch Auslaugen der rohen Orseille und Eindampfen der Lösung in Vacuumapparaten gewonnen. Der Orseillepurpur oder der *Pourpre français* ist ein Orseille-Kalklack, welcher durch Fällung der an der Luft kirschroth gewordenen, ammoniakalischen Lösungen der unreinen Flechtensäuren mit Chlorcalcium erhalten wird. Der färbende Bestandtheil der Orseillepräparate ist, wie bereits erwähnt, im Wesentlichen das Orceïn. Das von Kane daraus isolirte Azoerythrin, ebenso die Erythroleïnsäure sind vorläufig nur Körper von sehr zweifelhafter Natur.

Der Persio (Cudbear, rother Indigo), ist ziemlich dasselbe Präparat wie die Orseille, nur ist derselbe noch getrocknet und durch Mahlen und Beuteln in ein feines, röthlich-violettes Pulver verwandelt. Es wurde früher besonders in Schottland aus Lecanoraarten dargestellt, später aber auch in Frankreich, England und Deutschland (Stuttgart) bereitet.

Seit dem Aufblühen der Theerindustrie haben die rothen und violetten Flechtenfarbstoffe in der Färberei nur noch eine geringe Bedeutung.

Zum Nachweise von Orseille oder Persio im Weine, versetze man 20 bis 50 ccm desselben mit Bleiessig im Ueberschuss und filtrire nach dem Absetzen. Orseille enthaltender Wein liefert einen blauen Bleiniederschlag und ein röthlich-gelbes Filtrat, Persio enthaltender einen violetten Niederschlag

und ein röthliches Filtrat, wogegen echter Rothwein unter den gleichen Bedingungen eine schiefergraue Fällung und ein ungefärbtes Filtrat giebt. Schüttelt man alsdann das Filtrat, in welchem Bleiessig keinen Niederschlag mehr giebt, mit Amylalkohol, so nimmt letzterer bei Anwesenheit von Orseille und Persio eine rothe Färbung an. Diese Rothfärbung unterscheidet sich von der des Fuchsins (vergl. S. 797), welches unter obigen Bedingungen ebenfalls von Amylalkohol gelöst werden würde, dadurch, dass dieselbe weder auf Zusatz von Salzsäure, noch auf Zusatz von Ammoniak verschwindet, während dies bei der Fuchsinfärbung der Fall ist. Bei vielen sehr dunkel gefärbten Rothweinen ist oft das Filtrat vom Bleiniederschlage röthlich gefärbt, diese röthliche Färbung wird jedoch gewöhnlich von Amylalkohol nicht aufgenommen.

Lackmus wird besonders in Holland aus denselben Flechten dargestellt, welche zur Fabrikation der Orseille dienen, namentlich aus Roccella-, Lecanora- und Variolariaarten, die auf den canarischen Inseln, den Azoren und in Schweden und Norwegen gesammelt werden. Die Behandlung der Flechten weicht behufs Darstellung von Lackmus dadurch von derjenigen, durch welche Orseille producirt wird, ab, dass man dieselben nicht nur unter Luftzutritt mit ammoniakalischen Flüssigkeiten gähren lässt, sondern gleichzeitig Alkalicarbonat zufügt. Zu diesem Zwecke werden die gemahlenen Flechten mit ihrem halben Gewichte Pottasche und einem Ueberschusse von Harn oder Ammoniumcarbonatlösung versetzt und die Masse alsdann einige Wochen lang sich selbst überlassen. Es tritt allmälig eine Gährung ein, durch welche die Masse braun, violett und schliesslich blau gefärbt wird. Der entstandene blaue Brei wird alsdann mit Kreide und Gyps gemengt und die durch ein Sieb gegossene Masse zu kleinen Tafeln oder Würfeln geformt, welche im Schatten getrocknet werden.

Aus reinem Orcin erhält man den Lackmusfarbstoff, indem man dasselbe mit Ammoniak und krystallisirter Soda einige Tage lang auf 60 bis 80° C. bei Luftzutritt erwärmt; es entsteht allmälig eine blauviolette Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure den Lackmusfarbstoff abscheidet. Derselbe bildet eine rothbraune, amorphe Masse, welche nur wenig in Wasser mit weinrother Farbe, kaum in Alkohol und Aether löslich ist. Mit Alkalien bildet er leicht lösliche, blaugefärbte Salze, deren Färbung auf Zusatz von Säuren in Zwiebelroth übergeht. Das färbende Princip des Lackmus scheint hiernach eine rothgefärbte, schwache Säure zu sein, deren Alkalisalze intensiv blau gefärbt sind; der käufliche, in veilchenblauen Würfeln (deren Hauptmasse aus Kreide und Gyps besteht) im Handel befindliche Lackmus enthält das Kaliumsalz derselben. Die von Kane aus dem Lackmus isolirten Verbindungen, das Azolitmin, das Erythrolitmin, das Erythroleïn und das Spaniolitmin, von denen die beiden ersten als Kalium- und Calciumsalze die Hauptmasse des färbenden Princips ausmachen sollen, sind vorläufig nicht als chemische Individuen anzusehen.

Das Lackmuspigment ist nicht nur sehr empfindlich gegen Säuren und Alkalien, worauf seine Anwendung als Indicator in der Maassanalyse und zur Herstellung von Reagenspapier beruht, sondern erleidet auch auf andere Weise leicht Veränderungen. Sowohl reducirende Agentien (selbst auch Schwefelwasserstoff), als auch oxydirende Körper wirken entfärbend auf den Lackmusfarbstoff ein. Auch bei der Aufbewahrung des wässerigen Auszuges in verschlossenen Gefässen findet allmälig eine Entfärbung statt; bei Luftzutritt wird jedoch die ursprüngliche Färbung regenerirt.

Zur Bereitung einer empfindlichen Lackmustinctur befreit man zunächst den käuflichen Lackmus durch Extrahiren mit warmem Alkohol von einem rothen, gelbgrün fluorescirenden Farbstoffe, zieht alsdann den Rück-

stand mit der fünf- bis sechsfachen Menge kalten Wassers aus und filtrirt die Lösung, nachdem sie sich durch Absetzen vollständig geklärt hat. Die auf diese Weise erhaltene, tief blaue Flüssigkeit ist alsdann tropfenweise mit so viel verdünnter Schwefelsäure zu versetzen, bis eine Probe des Liquidums bei sehr starker Verdünnung mit reinem destillirtem Wasser violett gefärbt erscheint. Die Lackmuslösung werde hierauf vor Staub und Licht geschützt in offenen Gefässen aufbewahrt.

Die Empfindlichkeit der Lackmuslösung lässt sich nach Wartha noch vermehren, wenn man die wässerige Farbstofflösung vor der Neutralisation mit etwas reinem Sande zur Trockne eindampft und den Rückstand, nach dem Zerreiben, mit absolutem Alkohol, der etwas Essigsäure enthält, auszieht, um hierdurch einen scharlachrothen, ziemlich indifferenten Farbstoff zu entfernen. Der Rückstand wird hierauf durch Trocknen im Wasserbade von Essigsäure befreit, alsdann mit etwas alkalihaltigem Wasser ausgezogen und die erzielte Lösung, wie oben erörtert ist, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt.

Die dem eigentlichen Lackmuspigmente beigemengten indifferenten Farbstoffe lassen sich nach Kretzschmar auch dadurch entfernen, dass man den kalt bereiteten wässerigen Auszug des käuflichen Lackmus mit etwas Sand und soviel Salzsäure eindampft, dass die Flüssigkeit nach dem Entweichen der Kohlensäure noch stark roth gefärbt ist. Die zurückbleibende trockne, braunrothe Masse wird alsdann zerrieben, zunächst mit heissem, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen und endlich mit heissem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, ausgezogen. Die blaue Flüssigkeit werde schliesslich, wie oben erörtert ist, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt.

Zur Herstellung von Lackmuspapier zieht man Streifen von feinem Schreibpapier durch die nach obigen Angaben bereitete, in einem flachen Gefässe befindliche Lackmustinctur hindurch und trocknet die gefärbten Papiere auf Fäden an einem schattigen, vor Säure- und Ammoniakdämpfen geschützten Orte. Bei Anwendung von neutraler Lackmuslösung (s. oben) resultirt hierbei ein neutrales, violett gefärbtes Lackmuspapier, welches sowohl auf Säuren als auch Alkalien empfindlich reagirt. Zur Erzielung von blau, bezüglich roth gefärbtem Lackmuspapier ist es nur erforderlich, der obigen neutralen Lackmustinctur noch eine Spur verdünnter Kalilauge, bezüglich verdünnter Schwefelsäure zuzusetzen.

Polychroit: $C^{48}H^{68}O$ (?) (Crocin), der Farbstoff des Safrans, der getrockneten Narben von *Crocus sativus*, ist im reinen Zustande bisher nicht dargestellt worden. Verunreinigt mit einer geringen Menge von Zucker und Salzen wird er erhalten, indem man den bei 100° C. getrockneten Safran zunächst mit Aether von fettem Oele etc. befreit, dann mit Wasser erschöpft, letzteren Auszug eindampft und hierauf aus demselben durch absoluten Alkohol Gummi, Salze etc. abscheidet. Aus der abermals filtrirten Flüssigkeit wird alsdann der Polychroit mit Aether gefällt. Der Polychroit scheidet sich hierbei als eine schön orangerothe, durchsichtige, honigdicke Masse ab, welche über Schwefelsäure zu einem glasglänzenden, schön rubinrothen, brüchigen, hygroskopischen Körper eintrocknet. In Wasser und Alkohol ist der Farbstoff leicht löslich, wenig löslich aber in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt den Safranfarbstoff zunächst indigblau, dann violett und zuletzt braun; concentrirte Salpetersäure ruft zunächst eine grüne, dann eine gelbe Färbung hervor. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt der Polychroit in Glycose, amorphes, rothes Crocetin: $C^{16}H^{18}O^{6}$ (?), und in ein gelbes, stark nach Safran riechendes, bei 208 bis 210° C. siedendes Oel: $C^{10}H^{14}O$.

Mit dem Polychroit oder Crocin soll nach Rochleder und Meyer der Farbstoff der chinesischen Gelbschoten, der Früchte von *Gardenia grandiflora*, identisch sein, was jedoch von Weiss bestritten wird. Der Gardeniafarbstoff verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Lösungsmittel wie der Polychroit. Durch erwärmte verdünnte Schwefelsäure soll er in Glycose und in Crocetin: $C^{34}H^{46}O^{11}$, gespalten werden.

Ob der Farbstoff der *Fabiana indica* mit dem Polychroit identisch ist, ist zweifelhaft.

Purpur der Alten (Punicin), wird aus einem schwach gelblich gefärbten Secrete der sogenannten Purpurschnecken, *Purpurea lapillus, P. haemastoma, P. patula, Murex brandaris, M. erinaceus, M. trunculus* etc. durch Einwirkung des Lichts gebildet. Die färbende Secretion jener Schalthiere ist als eine gelbliche, eiterartige Substanz in einem kleinen, weisslichen Gehäuse (unter der Schale) nahe dem Kopfe enthalten. Wird ein Stück weissen Leinenzeuges mit diesem Secrete getränkt und dann dem Sonnenlichte ausgesetzt, so geht das ursprüngliche Gelb durch Grün und Blau in Purpur- oder Scharlachroth über. Gleichzeitig tritt ein knoblauchartiger Geruch auf. Das Tageslicht ist unerlässlich für die Bildung dieses Farbstoffes, wogegen Sauerstoff dazu nicht erforderlich ist. Zieht man das farbstoffliefernde Secret aus dem gepulverten Gehäuse durch Aetheralkohol aus, so scheidet sich aus dieser Lösung im Lichte allmälig ein körnig-krystallinisches, purpurfarbiges, sublimirbares Pulver aus, welches unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich in siedendem Benzol und Eisessig, leicht löslich in kochendem Anilin ist. In heissem Phenol löst sich der Farbstoff mit himmelblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rother, allmälig in Grün übergehender Farbe. Die sublimirten Farbstoffkrystalle erscheinen im reflectirten Lichte broncefarben, im durchfallenden Lichte tiefblau oder, wenn sie sehr dünn sind, purpurroth.

Santalin: $C^{15}H^{14}O^{5}$ *) (Santalsäure), ist in dem rothen Santelholze und in dem Caliaturholze enthalten. Zur Darstellung desselben zieht man geraspeltes Santelholz mit kaltem Alkohol aus, kocht den Verdunstungsrückstand des alkoholischen Auszuges wiederholt mit Wasser aus, löst ihn alsdann in Alkohol von 60 bis 80 Proc. auf, fällt die Lösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung, wäscht den dunkelvioletten Niederschlag mit heissem Alkohol aus und zerlegt ihn dann, suspendirt in Alkohol, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure. Beim freiwilligen Verdunsten der blutroth gefärbten alkoholischen Lösung verbleibt das Santalin als rothe Masse, welche durch Lösen in salzsäurehaltigem Alkohol, Ausfällen der Lösung mit Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlags aus Alkohol gereinigt wird. Das Santalin bildet rothe, mikroskopische, bei 104° C. schmelzende Prismen (nach Franchimont eine amorphe, rothe Masse), welche unlöslich in Wasser sind. Aether löst das Santalin mit gelber, Alkohol mit grosser Leichtigkeit mit blutrother, Ammoniak- und Aetzalkalien mit violetter Farbe. Es trägt den Charakter einer schwachen Säure, deren Salze meist unlösliche, rothe Lacke bilden. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Resorcin und Essigsäure, concentrirte Salpetersäure Oxalsäure und eine Nitrosäure (Styphninsäure?). Durch sehr concentrirte Salzsäure wird es beim Erhitzen auf 150 bis 180° C. unter Abspaltung von Chlormethyl zersetzt. Kaliumpermanganat zerlegt das Santalin in Oxalsäure, Essigsäure und eine vanillinartig riechende Substanz.

---

*) Nach Franchimont $C^{17}H^{16}O^{6}$.

Santal: $C^8H^6O^3$, wird aus dem Santelholze dargestellt durch Auskochen mit ätzkalihaltigem Wasser, Fällen des Auszuges mit Salzsäure und Extrahiren des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags mit Aether. Der Aether zieht zunächst Santal aus, später einen Körper der Formel $C^{14}H^{12}O^4$, welcher ein zinnoberrothes, grünglänzendes Pulver bildet, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, leicht mit purpurrother Farbe löslich in Aetzalkalien. Um das Santal zu gewinnen, verdunstet man den ätherischen Auszug, setzt zu dem Rückstande Alkohol und lässt die Flüssigkeit an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle sind schliesslich wiederholt aus heissem Alkohol umzukrystallisiren. Das Santal bildet farblose Blättchen, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Kali- und Natronlauge sind. Die alkalischen Lösungen nehmen an der Luft rasch eine rothe Farbe an. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelroth. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Protocatechusäure.

Pterocarpin: $C^{20}H^{16}O^6$. Zur Gewinnung dieser Verbindung mischt man 600 Thle. Santelholz mit 150 Thln. gelöschten Kalks, trocknet die angefeuchtete Masse ein und zieht sie dann mit Aether aus. Den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung kocht man hierauf mit Alkohol von 85 Proc. aus und krystallisirt das sich aus dieser Lösung ausscheidende Pulver aus Aether um. Das Pterocarpin bildet seidenglänzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und in Aether sind. Concentrirte Salpetersäure löst es mit smaragdgrüner Farbe.

Ob das Santal und das Pterocarpin bereits fertig gebildet im Santelholze vorkommt, ist nicht bekannt. Das Santalid, das Santalidid, das Santaloid, das Santaloidid und das Santaloxyd, welche besonders in dem wässerigen Santelholzauszuge enthalten sein sollen, sind als Verbindungen von höchst zweifelhafter Natur zu betrachten.

Der **Weinfarbstoff** (Oenolin, Oenolinsäure, Oenocyanin), welcher sich in der Beerenhaut der blauen Weinbeere ablagert, ist sowohl in den verschiedenen Weinsorten, als auch in den verschiedenen Reifezuständen der Beeren stets derselbe. Er scheint ferner identisch zu sein mit dem Farbstoffe der Heidelbeeren und vielleicht noch einiger anderer Beerenfrüchte (Maulbeeren, Brombeeren). Der blaue Weinfarbstoff lagert sich erst mit fortschreitender Reife mehr und mehr in den Beerenhäuten ab, so dass die reifen Beeren südlicher Lagen fast schwarz erscheinen. In unreifen, stark säurehaltigen Beeren erscheint er mehr oder minder roth gefärbt. Werden die zerquetschten Weinbeeren mit den blauen Schalen der Gährung unterworfen, so geht der rothe Weinfarbstoff, unter Mitwirkung der Säuren des Weinsaftes, namentlich der darin enthaltenen Gerbsäure, in dem Maasse mit violettrother Farbe in Lösung, als die Alkoholbildung fortschreitet. Der Gährungsprocess an sich modificirt den Weinfarbstoff in seinen Eigenschaften nicht, die Weinbeeren liefern daher vor und nach der Gährung noch den gleichen Farbstoff. Junge Rothweine zeigen eine lebhaft violett-rothe Färbung und liefern beim kräftigen Schütteln, je nach der Tinte ihrer Färbung, einen mehr oder minder lebhaft gefärbten Schaum. Bei längerem Lagern verliert der Rothwein den violetten Farbenton und nimmt mehr eine feurig weinrothe Färbung an, welche mit vorschreitendem Alter einen Stich ins Bräunliche erhält. Der Weinfarbstoff an sich erleidet hierbei keine Veränderung, sondern es wird diese allmälige Aenderung der Färbung einestheils bedingt durch eine Aenderung des Mengenverhältnisses, welches zwischen dem Weinstein, der Gerbsäure und anderen in dem Weine vorhan-

denen, die Löslichkeit des Weinfarbstoffes in verdünntem Alkohol verursachenden Pflanzensäuren und dem Weinfarbstoffe selbst obwaltet, anderentheils durch eine Veränderung, welche die Extractivstoffe und die anderen Bestandtheile des Weines im Laufe der Zeit bezüglich der Farbe und der sonstigen Beschaffenheit erleiden.

I. Zur Darstellung des Weinfarbstoffes zieht man die mit Wasser gut ausgewaschenen, blauen Weinbeerschalen mit essigsäurehaltigem Wasser aus, fällt die Lösung mit basischem Bleiacetat, suspendirt den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag in Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff. Das entstandene Schwefelblei, welchem die überwiegende Menge des Weinfarbstoffes beigemengt ist (ein Theil desselben geht durch die freigemachten organischen Säuren in Lösung), wird alsdann gesammelt, ausgewaschen und mit essigsäurehaltigem Alkohol extrahirt. Die erzielte blutroth gefärbte Lösung wird hierauf im Wasserbade verdunstet und der verbleibende, indigblau gefärbte Rückstand noch durch Auskochen mit Aether von beigemengtem Fette befreit. In gleicher Weise lässt sich der Weinfarbstoff auch aus Bordeaux- und anderen Rothweinen darstellen.

II. Der Rothweinfarbstoff kann aus obigem Bleiniederschlage auch derartig isolirt werden, dass man denselben nach dem Auswaschen trocknet, pulverisirt und im Verdrängungsapparate (s. S. 760) zunächst mit Aether, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, und alsdann mit reinem Aether extrahirt. Der auf diese Weise von Weinsäure, Gerbsäure, Fett etc. befreite Bleiniederschlag wird hierauf getrocknet, mit heissem Alkohol ausgezogen, so lange dieser noch Farbstoff aufnimmt, die Lösungen auf ein kleines Volum eingedampft und der Farbstoff aus dem Rückstande durch Zusatz von viel Wasser gefällt.

Das Oenolin bildet eine fast schwarze, in dünner Schicht indigblaue, amorphe Masse, deren Zusammensetzung nach Glénard der Formel $C^{10}H^{10}O^{5}$ entspricht. In reinem Wasser ist dasselbe unlöslich, dagegen wird es von gerbsäure- und weinsäurehaltigem Wasser gelöst. Das nach I. (Mulder) bereitete, mehr blau gefärbte Oenolin ist in reinem Alkohol und in Aether unlöslich; Alkohol, der eine Spur Essigsäure enthält, löst es dagegen mit blauer, bei mehr Essigsäure mit blutrother Farbe. Das nach II. (Glénard) dargestellte, mehr roth gefärbte Oenolin ist auch in reinem Alkohol, und zwar mit carmoisinrother Farbe löslich. Da die Verschiedenheit in den Eigenschaften dieser Oenoline nur in dem Umstande eine Erklärung findet, dass das eine oder das andere derselben bereits bei der Abscheidung eine Veränderung erlitten hat, so mögen im Nachstehenden nur die Reactionen Erwähnung finden, welche der Farbstoff in notorisch ächtem Rothweine liefert.

Die quantitative Bestimmung des Farbstoffs im Rothweine pflegt gewöhnlich gemeinschaftlich mit der des Gerbstoffs ausgeführt zu werden, und zwar bedient man sich hierzu meist der von Löwenthal angegebenen, von Neubauer verbesserten Methode. Dieselbe beruht darauf, dass ein Gemenge von Gerbstoff und Indigo, bezüglich von Gerbstoff, Indigo und Oenolin derartig von Chamäleonlösung unter Entfärbung oxydirt wird, dass, wenn aller Indigo zerstört, also die blaue Farbe vollständig verschwunden ist, auch aller Gerbstoff und alles Oenolin oxydirt ist, mithin der Endpunkt der Einwirkung leicht erkannt werden kann. An Lösungen sind hierzu erforderlich:

1) eine Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 6 Liter Wasser;

2) eine Lösung von 2 g reinsten, bei 100° C. getrockneten Tannins in 1000 ccm Wasser;

3) eine Lösung von 30 g teigförmigen, reinen Indigocarmins (frei von Indigroth) in Wasser, verdünnt zu 1000 ccm Flüssigkeit. Zur Prüfung der Indig-

lösung versetze man 20 ccm derselben mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 750 ccm Wasser, und füge von obiger Chamäleonlösung zu. Bei gutem Indigcarmin geht die blaue Färbung durch Dunkelgrün, Hellgrün, Gelbgrün in reines Goldgelb über.

Um zu ermitteln, wie viel Chamäleonlösung zur Oxydation des Indigo allein, oder gemengt mit Tannin erforderlich ist, werden 20 ccm obiger Indigolösung mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 750 ccm Wasser versetzt, das betreffende Gefäss (Becherglas) auf einen weissen Untergrund gestellt und unter stetem, starkem Umrühren soviel von obiger Chamäleonlösung aus einer Gay-Lussac'schen Bürette zugefügt, bis die Mischung eine rein goldgelbe Farbe angenommen hat; es seien verbraucht *a* ccm. Hierauf werden 20 ccm Indigolösung und 10 ccm Tanninlösung (enthaltend 0,02 g Tannin) mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 750 ccm Wasser gemischt und in gleicher Weise mit Chamäleonlösung titrirt; es seien gebraucht *b* ccm. Es werden somit $b - a$ ccm Chamäleonlösung 0,02 g Tannin entsprechen. Es ist zweckmässig, wenn *a* mindestens $1/_3$ so gross als *b* ist.

Bei der Bestimmung des Oenolins + Gerbstoff im Rothweine wird der Wirkungswerth beider Stoffe mit dem der Tanninlösung einfach identificirt; das Resultat kann daher naturgemäss nur eine annähernde Genauigkeit haben. Die Bestimmung selbst gelangt derartig zur Ausführung, dass man zunächst eine abgemessene Menge Wein durch Destillation von Alkohol befreit und den Rückstand nach dem Erkalten wieder bis zum ursprünglichen Volum verdünnt. 10 ccm dieser Flüssigkeit werden alsdann mit 20 ccm obiger Indigolösung, 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 750 ccm Wasser in einem Becherglase gemischt und mit obiger, ihrem Wirkungswerthe nach bekannten Chamäleonlösung titrirt. Da jedoch in dem Rothweine ausser Gerbstoff und Farbstoff auch noch andere Körper durch Chamäleonlösung oxydirt werden, so ist noch eine zweite, diesem Umstande Rechnung tragende Titration erforderlich. Zu diesem Zwecke wird ein Theil der zur ersten Titration benutzten Weinflüssigkeit durch Schütteln mit reiner Thierkohle von Farb- und Gerbstoff befreit, die farblose Flüssigkeit durch ein trocknes Filter filtrirt und 10 ccm dieses Filtrats, wie vorher, mit 20 ccm Indigolösung, 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 750 ccm Wasser versetzt und abermals mit Chamäleonlösung bis zur Gelbfärbung titrirt. Die Differenz der hier und bei der vorigen Bestimmung gebrauchten Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung entspricht der Menge des in 10 ccm Wein vorhandenen Gerbstoffs + Oenolin, deren absolute Menge sich dann leicht unter Berücksichtigung des Wirkungswerthes der Chamäleonlösung ($b - a$ ccm = 0,02 g Gerbstoff + Oenolin, s. oben) berechnen lässt.

Die Erkennung fremder Farbstoffe im Rothweine ist in den meisten Fällen mit sehr erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Obschon es für die praktischen Verhältnisse vollständig genügt, zu ermitteln, ob ein Wein überhaupt künstlich gefärbt ist, oder nicht, so ist selbst auch diese, scheinbar leichte Aufgabe in vielen Fällen nur dann mit sicherem Erfolge zu lösen, wenn ein notorisch ächtes Vergleichsobject desselben Jahrgangs, derselben Sorte und möglichst der gleichen Lage zu Gebote steht. Obschon der Farbstoff in den verschiedenen Rothweinsorten an sich wohl kaum qualitative Unterschiede zeigt und die Farbe, die Lage, der Jahrgang, die Bereitungsweise und das Alter mehr einen Einfluss auf die Quantität desselben ausüben, so fallen doch häufig die mit verschiedenen, notorisch ächten Weinen ausgeführten Reactionen verschieden aus, weil einestheils die Menge des vorhandenen Weinfarbstoffes und anderentheils das Verhältniss desselben zu den übrigen Weinbestandtheilen ein etwas abweichendes Verhalten gegen ein und dasselbe Reagens bedingen. Die

Frage nach der Art des betreffenden fremden Farbstoffs dürfte, wenn es sich nicht um Fuchsin, Indigo und einige andere leicht zu kennzeichnende Farbstoffe handelt, nur in sehr seltenen Fällen nach dem Stande unserer heutigen Kenntnisse richtig zu beantworten sein.

In nachstehender Tabelle sind die Reactionen verzeichnet, welche dem Verfasser dieses Buches unter Anwendung eines notorisch ächten Vergleichsobjectes stets gute Dienste geleistet haben und die Entscheidung über Aechtheit oder Unächtheit der Farbe des Rothweins ermöglichten. Die in der Tabelle angegebenen Farbenreactionen beziehen sich zum Theil auf ächten französischen Rothwein, zum Theil auf Lösungen oder Auszüge von Farbstoffen, welche mit gutem Brauneberger aus den betreffenden Materialien derartig hergestellt wurden, dass sie die gleiche oder doch sehr annähernd die Farbenintensität zeigten wie der als Vergleichsobject angewendete Rothwein, und zum Theil auf Mischungen von 1 Thl. jenes gefärbten Weissweins mit 3 Thln. ächten Rothweines.

Ueber die Art der Ausführung der in der erwähnten Tabelle verzeichneten Reactionen ist zu bemerken:

ad a. Je 25 ccm der betreffenden Mischungen wurden mit Bleiessig ausgefällt und der Niederschlag abfiltrirt; die angegebenen Färbungen beziehen sich auf die Farbe des auf dem Filter gesammelten Gesammtniederschlags. Die getrockneten Bleiessigniederschläge zeigen ebensowenig wie deren Auszüge mit salzsäurehaltigem Alkohol oder Aether besonders bemerkenswerthe Unterschiede.

ad c. Die Angaben beziehen sich auf die Färbung, welche je 5 Tropfen der untersuchten Weine nach dem successiven Eindringen in ein Stück tafelförmiger Kreide hervorriefen.

ad d. Zur Ausführung dieser Reaction wurde eine kleine Messerspitze voll frisch ausgeglühter Magnesia usta auf einer weissen Porcellanplatte mit 2 bis 3 Tropfen des zu untersuchenden Weines derartig in Berührung gebracht, dass die Masse einen dicklichen Brei bildete.

ad e. Je 10 ccm Wein mit 2 ccm Amylalkohol geschüttelt.

Sehr junge Rothweine zeigen in ihrem Verhalten gegen die vorstehenden Reagentien eine gewisse Aehnlichkeit mit Rothwein, welcher mit Heidelbeersaft oder Heidelbeerauszug versetzt ist. Zur indirecten Erkennung von Heidelbeersaft kann unter Umständen eine Prüfung auf Citronensäure, welche in demselben in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten ist, dagegen in normalen Weinen fehlt, dienen. Um Citronensäure im Weine nachzuweisen, dampft man nach Nessler 100 ccm davon auf 7 ccm ein, scheidet durch Zusatz von 80 procentigem Alkohol alles Fällbare ab, filtrirt nach einstündigem Stehen, verdampft den Alkohol, verdünnt den Rückstand mit Wasser auf 20 ccm und neutralisirt den grössten Theil der freien Säure mittelst dünner Kalkmilch. Bei Rothweinen fügt man gleichzeitig etwas reine Thierkohle zu. Nach der Filtration verdünnt man das noch sauer reagirende Filtrat auf 100 ccm, fügt 0,5 bis 1 ccm einer gesättigten Lösung von neutralem Bleiacetat unter starkem Umschütteln zu, filtrirt den die Citronensäure neben anderen Säuren enthaltenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag wird alsdann mit starkem Schwefelwasserstoffwasser zerlegt, die filtrirte Flüssigkeit auf etwa 15 ccm eingedampft, mit Kalkmilch schwach alkalisch gemacht, hierauf abermals filtrirt, das Filtrat mit möglichst wenig Essigsäure angesäuert und nach Entfernung von etwa ausgeschiedenem Calciumtartrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird sodann mit heissem Wasser aufgenommen, die Mischung nochmals concentrirt, bis sich das citronensaure Calcium kry-

stallinisch abscheidet, letzteres gesammelt, heiss ausgewaschen, getrocknet und als $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O$ gewogen.

Um sehr kleine Mengen von Fuchsin im Rothweine nachzuweisen, dampfe man 150 bis 200 ccm davon auf $1/3$ bis $1/5$ ein, mache den Rückstand mit Ammoniak stark alkalisch und schüttle ihn mit 30 bis 40 ccm Aether aus. Der nahezu farblose, eventuell durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol geklärte Aether werde alsdann abgehoben und in einem Schälchen auf einem Faden Wolle oder Seide freiwillig verdunstet. Die Anwesenheit von Fuchsin macht sich durch eine allmälig eintretende Rothfärbung der Wolle oder Seide bemerkbar. Vergl. auch S. 797.

Bisweilen wird dem Rothweine zur Maskirung anderer Farbstoffe etwas Indigcarmin zugesetzt, der sich jedoch gewöhnlich ziemlich rasch wieder ausscheidet. Um den Indigcarmin in dem Bodensatze nachzuweisen, wasche man letzteren mit Wasser aus, durchfeuchte ihn mit Salzsäure und koche ihn mit Alkohol oder Eisessig aus: Blaufärbung der Auszüge —. Den zu prüfenden Wein (30 bis 50 ccm) dampfe man mit einem Faden Seide oder Wolle, die mit essigsaurer Thonerde gebeizt ist, nahezu zur Trockne ein: normaler Wein färbt die Faser nach dem Auswaschen mit Wasser schmutzig grün, indigohaltiger blau —. Auch durch Schütteln von 50 ccm Wein mit 5 ccm Eiweisslösung (aus 1 Thl. geschlagenen Eiweisses und 2 Thln. Wasser bereitet), Abfiltriren des gebildeten Niederschlags nach $1/2$ stündigem Stehen, Auswaschen mit Wasser und Auskochen mit Alkohol, lässt sich der Indigo an der eintretenden Blaufärbung erkennen.

Zum Nachweise von Zuckercouleur im Weissweine schüttle man 20 bis 25 ccm davon mit etwas Eiweisslösung: bei naturellem Wein tritt alsdann vollständige Entfärbung ein, bei zuckercouleurhaltigem nicht —.

Zur Gruppe der Farbstoffe zählen, ausser den im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen, noch zahlreiche, im Pflanzen- und Thierreiche vorkommende, bisher jedoch nur sehr wenig studirte Körper, wie z. B.: das gelbe Anthokirrin der Blumen von *Linaria vulgaris;* das gelbe Antyrrhin des Krautes von *Antyrrhinum majus;* das Aristolochiagelb der unterirdischen Theile von *Aristolochia Clematitis;* der gelbe, krystallisirbare Farbstoff des Holzes Beth-a-barra; das gelbe Calendulin der Blüthen von *Calendula officinalis;* das Chicaroth der Blätter von *Bignonia Chica;* das gelbe Chelidoxanthin des Krautes von *Chelidonium majus;* das purpurrothe, harzartige Coleïn: $C^{10}H^{10}O^5$, des *Coleus Verschaffeltii;* das Euglenaroth der auf Teichen vorkommenden *Euglena sanguinea;* das gelbe, krystallisirbare Grönhartin: $C^{30}H^{26}O^6$ (Taigutinsäure), des Taiguholzes; das Holzgrün (Xylochlorsäure, Xylindeïn), des abgestorbenen Holzes der Buche, Eiche und Birke unter dem Einflusse von *Peziza aeruginosa;* das gelbe Ilixanthin: $C^{17}H^{22}O^{11}$, der im August gesammelten Blätter von *Ilex aquifolium;* das carmoisinrothe Ligulin der Beeren von *Ligustrum vulgare;* das rothe Lithospermin: $C^{20}H^{30}O^{10}$, der Wurzel von *Lithospermum erythrorhizon;* das Luteïn der Butter, des Blutserums, des Eidotters, des Mais etc., bezüglich dessen nähere Bestandtheile das Vitelloluteïn und das Vitellorubeïn; das schwarze Melanin der *Choroidea* des Auges; das in schwefelgelben Nadeln krystallisirende Morindin: $C^{28}H^{30}O^{15}$, der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia;* das blutrothe Palmellin der Alge *Palmella cruenta;* das Pyocyanin des blauen Eiters und das Pyoxanthin des gelben Eiters; das Rottleraroth des Kamala; die rothe Rhoeadinsäure der Blüthen von *Papaver Rhoeas;* das krystallisirbare Rubidin der Wassermelonen, Para-

	a. Bleiessig		b. Filtrat vom Bleiessig-niederschlage	
	Reiner Farbstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein	Reiner Farbstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein
Rothwein	graublau, hell schieferfarben		farblos	
Malvenblüthen	grünblau	schmutzig blaugrün	farblos	farblos
Fliederbeeren	schön blau	schmutzig blaugrün	bläulich	Stich ins Bläuliche
Heidelbeeren	blaugrün	schmutzig blau	farblos	farblos
Cochenille	schön blau-violett	schön blau-violett	gelblich	farblos
Orseille (Persio)	schön roth-violett	schmutzig violett	rosa	Stich ins Röthliche
Klatschmohnblüthen	schieferblau	graublau	Stich ins Röthliche	farblos
Fuchsin	rosa	schmutzig roth-violett	fuchsinroth	fuchsinroth
Kirschsaft	schmutzig blau	schmutzig-blau	bläulich	Stich ins Bläuliche
Campechenholz	schmutzig blau (dunkel)	schmutzig dunkel-blau	farblos	farblos
Fernambukholz	roth-violett	schieferblau	blass rosa	Stich ins Röthliche
Kermesbeeren	hellgrau, Stich ins Gelbliche	Grau, Stich ins Bläuliche	gelblich	farblos

c.		d.		e.	
Kreide		Gebrannte Magnesia		Amylalkohol	
Reiner Farbstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein	Reiner Farbstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein	Reiner Farbstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein
blass röthlich (schmutzig), Stich ins Violette		schieferfarben, Stich ins Grünliche, rasch braun mit Stich ins Violette		rosa	
schön blau	violett-blau	schön grünblau	grünblau, allm. schmutzig violett	schön roth-violett	schön roth
violett	schmutzig violett	schön blaugrün (sehr beständig)	schmutzig blau-grün, Stich ins Violette	schön roth	schön roth
bläulich-violett	violett	schön blaugrün	blaugrün, allm. schmutzig violett	heidelbeer-saftfarben	schön roth
schwarzgrün	schmutzig dunkel-violett	carminroth	schön purpur-violett	intensiv roth-braun	rothbraun
intensiv roth	schön roth-violett	schön rothviolett	schmutzig violett	intensiv-kirschroth	schön roth
sehr blass röthlich	schmutzig roth-violett (blass)	schmutzig blau, Stich ins Violette	schmutzig violett	blass roth	rosa
fuchsinroth	fuchsinroth, Stich ins Violette	blass fuchsin-roth, rasch er-blassend	schmutzig grau-violett	fuchsinroth	fuchsinroth
schmutzig violett	violett	schmutzig blau-grau	graublau, allm. schmutzig violett	fast farblos	rosa
schmutzig blau	schmutzig blau-violett	dunkelviolett	schmutzig blau-violett	gelbbraun	rothbraun
sehr blass röthlich (schmutzig)	blass-violett	schön rosaroth	schmutzig violett, allmälig roth-violett	gelb	gelbbraun
schmutzig roth	schmutzig-violett, Stich ins Bräunliche	schmutzig roth	graublau, allm. schmutzig violett	gelbbraun	rothbraun

diesäpfel und der rothen Rüben; das Urorubrohämatin und das Urofuscohämatin des Harns der an *Lepra* Leidenden; das rothe, kupferhaltige Turacin der rothen Schwungfedern verschiedener Arten des Turaco oder Bananenfressers; etc.

R. Eiweissstoffe.

Als Eiweiss-, Proteïn- oder Albuminstoffe bezeichnet man eine Gruppe von stickstoff- und schwefelhaltigen, complicirt zusammengesetzten Verbindungen, die fast in allen pflanzlichen und thierischen Organismen enthalten sind. Die Eiweisskörper werden nur in dem pflanzlichen Organismus gebildet, und zwar unter Mitwirkung des Sonnenlichts aus einfachen anorganischen Stoffen, wie Kohlensäureanhydrid, Wasser, stickstoffhaltigen Salzen, Phosphaten und Sulfaten. Dem thierischen Organismus werden sie nur fertig gebildet durch die Nahrung zugeführt, um alsdann durch den Assimilationsprocess zum Theil eine Zerlegung in einfachere Verbindungen, zum Theil eine eigenthümliche Modification und Umwandlung zu noch complexeren Molecülen zu erleiden.

Ihrer Elementarzusammensetzung nach bestehen die Eiweisskörper aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Obschon der Schwefel ein charakteristischer und nie fehlender Bestandtheil der Proteïnstoffe ist, so ist derselbe doch nur in sehr geringer Menge (0,4 bis 1,8 Proc.) darin enthalten. Die Molecularformel der Eiweissstoffe ist daher eine sehr complicirte, indem 1 Atom Schwefel mit 70 bis 300 Atomen Kohlenstoff und 110 bis 600 Atomen Wasserstoff verbunden ist. Phosphor scheint nur in den Molecülen der sogenannten Nucleïne enthalten zu sein, wogegen die überwiegende Mehrzahl der Eiweissstoffe ihn in Gestalt von Calciumphosphat nur mechanisch beigemengt enthält. In ihrer procentischen Zusammensetzung zeigen sie, wenn man absieht von den anorganischen Beimengungen, eine so grosse Uebereinstimmung *), dass man, bei der Schwierigkeit ihrer Reindarstellung und bei der grossen Aehnlichkeit im chemischen und physikalischen Verhalten, vermuthen könnte, dass die Eiweisskörper verschiedenen Ursprungs identisch seien. Der Umstand jedoch, dass sie bei Behandlung mit den gleichen Agentien, unter gleichen Bedingungen, qualitativ und quantitativ verschiedene Spal-

---

*) z. B.:

	C	H	N	S
Albumin . . .	52,9 bis 54,7	7,1 bis 7,2	15,6 bis 15,8	1,7 bis 1,8
Fibrin	52,5 „ 52,8	6,9 „ 7,0	16,5 „ 16,7	1,5 „ 1,7
Caseïn . . .	53,4 „ 53,8	7,0 „ 7,2	15,8 „ 16,0	0,9 „ 1,0

tungsproducte liefern, zeigt dass die Mehrzahl der als verschiedene chemische Individuen betrachteten Eiweissstoffe auch thatsächlich von einander verschieden ist.

Die meisten der Eiweissstoffe scheinen in zwei Modificationen, in einer wasserlöslichen und in einer wasserunlöslichen, vorzukommen. Die lösliche Modification, in der sie gewöhnlich sich in den Thier- und Pflanzensäften finden, geht zum Theil freiwillig, zum Theil unter der Einwirkung von Wärme oder von Säuren leicht in die unlösliche über — Coagulation —. Die wasserlöslichen Eiweissstoffe verbleiben beim Verdunsten ihrer Lösungen unter 50° C. als gelbliche, durchscheinende, gummiartige, geruch- und geschmacklose, neutral reagirende Massen, welche leicht in Wasser, nicht dagegen in Alkohol und Aether löslich sind. Ihre wässerigen Lösungen drehen die Polarisationsebene nach links; durch Alkohol, Aether, Gerbsäure, Mineralsäuren, Essigsäure und Ferrocyankalium, Phenol, Kreosot, Pikrinsäure, Chloral, Gummi und Dextrinlösung, Chlor, Brom, Jod, Metallsalze etc. werden dieselben gefällt. Diese Niederschläge bestehen meist aus Verbindungen der Eiweissstoffe mit jenen Fällungsmitteln oder mit Bestandtheilen derselben. Auf letzterer Eigenschaft beruht die Anwendung von löslichen Eiweisskörpern (Milch, Hühnereiweisslösung) als Gegengift bei Metallvergiftungen etc. Durch thierische Membran und durch Pergamentpapier diffundiren die gelösten Eiweissstoffe nur äusserst schwierig. Im unlöslichen, coagulirten Zustande, in welchem sich die Eiweisskörper auch bereits in dem pflanzlichen und thierischen Organismus als formgebende, histologisch organisirte Gewebe oder als Ausscheidungen aus Flüssigkeiten vorfinden, bilden sie weisse, amorphe*), bisweilen flockige oder klumpige, bisweilen auch hornartige Massen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Ein Theil der natürlich vorkommenden, wasserunlöslichen Eiweissstoffe, die Globuline, löst sich leicht in einer Kochsalzlösung von 10 Proc., ein anderer Theil derselben wird von stark verdünnten Mineralsäuren oder Aetzalkalien (z. B. die Caseïne) in Lösung übergeführt. Von concentrirter Essigsäure und von concentrirter Phosphorsäurelösung werden die Eiweisskörper in der Wärme sämmtlich mehr oder weniger leicht aufgelöst. Auch concentrirte Salzsäure vermag sie ohne Ausnahme beim Kochen zu lösen, und zwar nimmt die Lösung bei längerem Kochen an der Luft eine intensiv blauviolette Farbe an. Von verdünnter Kalilauge werden bei einer Temperatur von 60° C. ebenfalls sämmtliche Eiweissstoffe nach einiger Zeit in Lösung übergeführt, es tritt jedoch hierbei leicht eine Zersetzung ein, indem Schwefelkalium und andere Verbindungen gebildet werden; verdünnte Essigsäure scheidet aus diesen Lösungen weisse Niederschläge von Substanzen ab, die in ihren Eigenschaften noch mit den ursprünglich gelösten Eiweissstoffen eine gewisse Aehnlichkeit haben.

---

*) Eine Ausnahme hiervon macht das krystallisirte Eiweiss, welches sich in den Samen einiger Pflanzen findet, und der Blutfarbstoff.

Die Löslichkeit der Eiweisskörper in Aetzalkalien und in Mineralsäuren, namentlich in Salzsäure, ist theilweise auf eine Bildung salzartiger Verbindungen, von Alkalialbuminaten und Acidalbuminaten zurückzuführen. Besonders bei den nicht coagulirten Eiweissmodificationen findet anfänglich kaum eine tiefer greifende Veränderung statt, da sowohl aus den Alkalialbuminaten, als auch aus den Acidalbuminaten durch genaue Neutralisation die betreffenden Eiweissstoffe unverändert wieder abgeschieden werden können. Erst bei längerer Dauer der Einwirkung, namentlich unter Anwendung von Wärme und von concentrirteren Reagentien, wie dies bei den coagulirten Eiweissstoffen nöthig ist, findet allmälig tiefer greifende Zersetzung statt. Die durch Säuren modificirten Eiweissstoffe werden Syntonine genannt.

Die überwiegende Mehrzahl der Eiweisskörper hat bis jetzt noch nicht in chemischer Reinheit dargestellt werden können, da sie bisher ohne tiefer greifende Zersetzung nicht von fremdartigen Beimengungen befreit werden konnten.

Beim Erhitzen schmelzen die Eiweissstoffe zunächst unter Bräunung: bei stärkerer Erhitzung blähen sie sich auf und verkohlen unter Entwickelung eines unangenehmen Geruches nach angebranntem Horn. Unter den zahlreichen, hierbei auftretenden Zersetzungsproducten befinden sich Wasser, Kohlensäureanhydrid, Ammoniumcarbonat, Cyanwasserstoff, Methylamin und andere Aminbasen, Basen der Pyridinreihe etc. Aehnliche Producte werden neben Indol und Skatol (s. S. 779), sowie Salzen von Fettsäuren gebildet, wenn man die Eiweisskörper mit Kalihydrat schmilzt. Beim Erhitzen mit viel Wasser auf 150° C. verwandeln sich alle Eiweissstoffe, auch die unlöslichen, coagulirten Modificationen, in leicht lösliche, nicht mehr coagulirbare Verbindungen, ohne dass eine tiefer greifende Zersetzung eintritt. Bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure nehmen die Eiweissstoffe auf Zusatz von etwas Zuckerlösung anfänglich eine rothe und allmälig eine dunkelviolette Farbe an; die Färbung ist um so schöner, je mehr die Luft zutreten kann. In Eisessig gelöst, liefern sie auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine schön violette, schwach fluorescirende Lösung, welche bei geeigneter Concentration einen charakteristischen, zwischen den Fraunhofer'schen Linien *b* und *f* liegenden Absorptionsstreifen zeigt. Durch molybdänsäurehaltige Schwefelsäure werden die festen Eiweissstoffe intensiv blau gefärbt. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder besser mit Salzsäure und etwas Zinnchlorür werden die Eiweissstoffe vollständig zersetzt in Leucin (s. S. 318), Tyrosin (s. S. 755), Asparaginsäure (s. S. 364), Glutaminsäure (s. S. 365) und Ammoniak. Alle Eiweisskörper liefern hierbei dieselben Zersetzungsproducte, nur ist das relative Mengenverhältniss der einzelnen Spaltungsproducte bei den verschiedenen Proteïnstoffen ein verschiedenes. Dieselben Verbindungen werden neben Tyroleucin: $C^7H^{11}NO^2$, Leuceïn (?), Kohlensäure und Oxalsäure auch gebildet, wenn die Eiweissstoffe mit

Barytwasser erhitzt werden. Bei der Oxydation mit Schwefelsäure und Braunstein oder mit Kaliumdichromat werden Fettsäuren, Benzoësäure, Blausäure, Benzaldehyd, Aldehyde von Fettsäuren, Nitrile etc. gebildet. Aehnliche Verbindungen entstehen auch, neben geringen Mengen von Guanidin (s. S. 581), bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Concentrirte Salpetersäure färbt die Eiweissstoffe gelb unter Bildung eigenthümlicher Nitroverbindungen, der Xanthoproteïnsäuren, welche sich in ätzenden Alkalien mit braunrother Farbe lösen. Erwärmt man eine eiweisshaltige Flüssigkeit, oder einen Eiweisskörper überhaupt, mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilber, welche etwas salpetrige Säure enthält, dem sogenannten Millon'schen Reagens*), so nimmt das Eiweiss, vermuthlich in Folge einer Bildung von xanthoproteïnsaurem Quecksilber, eine schön rothe Färbung an. Werden die Eiweissstoffe mit Brom und Wasser in verschlossenen Gefässen erhitzt, so findet vollständige Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure, Bromoform, Bromessigsäure, Oxalsäure, Asparaginsäure, Leucin und Bromanil: $C^6Br^4O^2$, statt. Beim Einleiten von Chlor in Eiweisslösung scheiden sich weisse Flocken von Chlorsubstitutionsproducten ab; letztere lösen sich in Ammoniak unter Bildung von Chlorammonium und sogenannten Oxyproteïnen auf. Kupfervitriollösung giebt bei Gegenwart von Aetzkali mit Eiweissstoffen eine violette Färbung, die Reaction tritt jedoch nicht ein, wenn das Aetzkali vor dem Kupfersulfat zugefügt wird. Feste Eiweissstoffe betupft man zur Hervorrufung dieser Reaction zunächst mit Kupfersulfatlösung und hierauf mit Kalilauge, alsdann spült man das gebildete Kupferhydroxyd mit Wasser ab, worauf die Masse violett gefärbt erscheint.

Im trocknen Zustande sind die Eiweisskörper beständiger Natur, wogegen sie bei Gegenwart von Wasser und Luft sehr rasch in Fäulniss übergehen. Als Zersetzungsproducte treten dabei auf Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, flüchtige Fettsäuren, Leucin, Tyrosin, Glycocoll, Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenol, Indol, Skatol, Oxyphenylessigsäure: $C^6H^4(OH)CH^2.CO.OH$, Hydroparacumarsäure (s. S. 755), Hypoxanthin (s. S. 589), Ptomaïne (s. S. 1071) etc. Durch Pepsin und ähnliche Fermente werden die Eiweissstoffe gelöst und in Peptone (s. dort) verwandelt.

Zur Erkennung der Eiweissstoffe in Lösungen benutzt man ihre Eigenschaft, durch Säuren unter Anwendung von Wärme coagulirt, sowie durch Gerbsäure, Metaphosphorsäure, Essigsäure und Ferrocyankalium gefällt zu werden (vergl. Serumalbumin). Zur Charakterisirung

---

*) Bereitet durch Auflösen von 1 Thl. Quecksilber in 1 Thl. kalter, rauchender Salpetersäure, Verdünnen der Lösung mit dem doppelten Volum Wasser und Abgiessen der klaren Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen krystallinischen Niederschlage nach mehrstündigem Stehen.

der Eiweisskörper überhaupt, dient ihr Verhalten gegen Salpetersäure, gegen starke Salzsäure, gegen Essigsäure und Schwefelsäure, sowie besonders gegen das Millon'sche Reagens.

Eine streng wissenschaftliche Eintheilung der Eiweissstoffe ist bei der Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse derselben, bis jetzt kaum möglich. Nach ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrem allgemeinen Verhalten lassen sie sich eintheilen I. in wasserlösliche oder Albumine, II. in Globuline, welche nicht in Wasser, wohl aber in Kochsalzlösung von 10 Proc. löslich sind, III. in Proteïde, welche in Wasser und Kochsalzlösung unlöslich sind, in ihrem chemischen Verhalten und in ihrer Zusammensetzung aber den Eiweissstoffen sehr nahe stehen, IV. in eiweissartige Fermente.

I. Wasserlösliche Eiweissstoffe oder Albumine.

Nach der Art und Weise, in welcher die wasserlöslichen Eiweissstoffe in wasserunlösliche übergehen oder den Bedingungen, unter denen sie coaguliren, pflegt man dieselben weiter einzutheilen in 1. eigentliche Albumine, welche beim einfachen Erhitzen ihrer Lösung coaguliren, 2. Caseïne, welche aus ihren Lösungen nicht durch einfaches Kochen, sondern erst auf Zusatz von Säuren abgeschieden werden und 3. Fibrine, welche nach Austritt aus dem lebenden Organismus, schon bei der Berührung mit der Luft, gerinnen.

1. **Eigentliche Albumine** (Eiweiss) sind in drei, in ihren Eigenschaften etwas von einander abweichenden Modificationen, als Eier-, Serum- und Pflanzenalbumin bekannt.

a. Das Eieralbumin ist in concentrirter, wässeriger, von dünnen, häutigen Membranen eingeschlossener und durchzogener Lösung in dem Weissen der Vogeleier enthalten. Zerschneidet man diese einhüllenden Membranen und verdünnt die Masse mit Wasser, so erhält man nach dem Filtriren eine fast klare, schwach opalisirende, sehr schwach alkalisch reagirende, linksdrehende Flüssigkeit, welche bei Temperaturen unter 50° C. zu einer gelblichen, amorphen, spröden Masse eintrocknet. Durch Aether kann dem getrockneten Eiweiss etwas Fett entzogen werden. Nach Abzug von etwa 5 Proc. Asche, entspricht dieses Eiweiss (bei 140° C. getrocknet) der auf S. 1164 angegebenen Zusammensetzung. Das unter 50° C. getrocknete Eiereiweiss, *Albumen ovi exsiccatum*, quillt in lauwarmem Wasser zunächst auf, um sich allmälig wieder vollständig zu lösen. Es gerinnt bei 75° C. Durch Kohlensäure, Essigsäure, Weinsäure und gewöhnliche Phosphorsäure wird die wässerige Eiweisslösung nicht gefällt, wohl aber durch Pyro- und Metaphosphorsäure, ebenso durch Chlor, Brom, Jod, Chloral, Phenol, Kreosot, Pikrinsäure, Gerbsäure, die meisten Metallsalze etc. Wenig Salzsäure erzeugt keinen, mehr Säure dagegen einen weissen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag einer Verbindung von Salzsäure mit Albumin. Auch der durch starke Salpetersäure erzeugte Niederschlag löst sich in einem Ueberschusse derselben nicht oder doch nur sehr schwer wieder auf. Concentrirte Kalilauge verwandelt die concentrirte Eiweisslösung in eine durchsichtige, feste Gallerte von Kaliumalbuminat. Auf Zusatz von Alkohol und beim Schütteln mit Aether wird das Eieralbumin coagulirt, bezüglich aus seiner wässerigen Lösung coagulirt abgeschieden.

Für technische Zwecke wird das Eiweiss durch Coliren von frischem Eieralbumin durch feine Siebe und Eindampfen der colirten Flüssigkeit auf flachen Gefässen bei einer 40 bis 50° C. nicht übersteigenden Temperatur gewonnen. Es dient zu den gleichen Zwecken wie das Serumalbumin (s. dort).

Metallalbuminate. Wie bereits oben erwähnt, verbindet sich das Eiereiweiss mit Kalihydrat zu einem salzartigen Körper, dem Kaliumalbuminat. Aehnliche Verbindungen liefern fast alle Eiweisskörper, wenn sie vorsichtig in verdünnter Kalilauge gelöst werden. Ausgehend von diesen Kaliumalbuminaten lassen sich durch Umsetzung mit Metallsalzen eine ganze Anzahl metallhaltiger Eiweissstoffe darstellen, die man mit dem gemeinsamen Namen der Metallalbuminate zusammenfasst. Von diesen Metallalbuminaten sind die von dem Eiereiweiss sich ableitenden am besten studirt.

Das Kaliumalbuminat: $C^{72}H^{112}N^{8}SO^{22} + 2KOH$ (?), bildet nach dem Auswaschen der anfänglich gebildeten Gallerte (s. oben) mit kaltem Wasser, Lösen des Rückstandes in kochendem Alkohol und Fällen der Lösung mit Aether, ein weisses, amorphes Pulver, welches nach dem Trocknen in Wasser und Alkohol nicht mehr löslich ist.

Als Eisenalbuminat, *Ferrum albuminatum*, hat zeitweilig eine Verbindung von Eiweiss mit Eisenoxyd oder Eisenoxychlorid, deren Zusammensetzung und Eigenschaften je nach der Bereitungsweise wechselt, eine beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden. Nach Biel bereitet man dasselbe, indem man 10 Thle. trocknen Eieralbumins in 100 Thln. destillirten Wassers löst, die Lösung colirt, mit 2,4 Thln. Eisenchloridlösung von 1,480 oder 3,6 Thln. von 1,260 specif. Gew., welche zuvor mit dem 10 fachen Volum Wasser verdünnt ist, mischt und die Mischung unter kräftigem Umschütteln gelinde erwärmt, bis eine ziemlich klare Flüssigkeit resultirt. Diese Lösung wird alsdann filtrirt, bei gelinder Wärme zum Syrup eingedampft, letzterer in dünner Schicht auf Glastafeln aufgestrichen und bei 35 bis 40° C. getrocknet. Die gelben Lamellen, in denen das Eisenalbuminat auf diese Weise erhalten wird, enthalten 3,34 Proc. Eisen.

Nach Bernbeck-Friese dampft man 10 Thle. Eisenchloridlösung von 1,480 specif. Gew. zur Entfernung freier Salzsäure im Wasserbade zur Trockne ein, löst den Rückstand in 10 Thln. Wasser, filtrirt und mischt das Filtrat innig mit 20 Thln. frischen Eiweisses. Die gebildete braungelbe Masse bringt man alsdann auf ein angefeuchtetes Colatorium, presst sie mit den Händen gut aus, wiederholt dies unter Zusatz kleiner Mengen Wasser so oft, bis alles überschüssige Eisenchlorid entfernt ist, löst dann den Rückstand durch 1 bis 2 tägige Maceration in Wasser, welches mit 12 Tropfen Salzsäure angesäuert ist und führt die filtrirte Lösung, wie oben erörtert ist, in Lamellenform über.

Hager lässt zur Darstellung des Eisenalbuminats 100 ccm Eiereiweiss (aus fünf Hühnereiern) mit 400 ccm Wasser schütteln und die colirte Lösung mit 250 ccm kalt gesättigter Kochsalzlösung und 40 ccm Eisenchloridlösung von 1,480 specif. Gew., die zuvor mit 160 ccm Wasser verdünnt ist, unter Umrühren mischen. Nach $\frac{1}{2}$ tägigem Stehen soll die Masse mit 3 Liter Wasser verdünnt, die Mischung tüchtig geschüttelt und der Niederschlag auf einem Colatorium gesammelt werden. Nach dem Abtropfen wird der Niederschlag mit Wasser gewaschen, bezüglich durch Anreiben damit von Kochsalz befreit und bei mässiger Wärme getrocknet. 100 Thle. Eiweiss liefern 10 Thle. Eisenalbuminat mit einem Gehalte von 6,5 bis 6,6 Proc. Eisenoxyd. Das derartig bereitete Präparat bildet eine dunkel rothbraune, in Wasser nur wenig lösliche Masse, die durch Digestion mit salzsäurehaltigem Wasser in Lösung übergeht.

b. Das Serumalbumin (Bluteiweiss, Serin) findet sich gelöst in reichlicher Menge im Blut, ferner im Chylus, der Lymphe, in Transsudaten und serösen Flüssigkeiten, im Colostrum, im pathologischen Harn (bei Nierenkrankheiten), in geringer Menge in der Milch etc. Es wird dargestellt aus Blutserum durch Verdünnen mit dem 20fachen Volum Wasser, Ausfällen der Globuline durch Einleiten von Kohlensäure und Verdunsten des Filtrats unterhalb von 50° C. Das Serumalbumin ist dem Eieralbumin sehr ähnlich. Es bildet eine gelbliche, amorphe, spröde Masse, welche sich in Wasser zu einer klaren, nicht fadenziehenden Flüssigkeit löst. Die wässerige Lösung desselben ist stärker linksdrehend als die des Eieralbumins. Durch Alkohol wird es daraus gefällt; der Niederschlag ist unmittelbar nach der Abscheidung in Wasser löslich, geht jedoch schon nach wenigen Minuten in den unlöslichen Zustand über. Durch Aether wird die Lösung des naturellen Serumalbumins nicht gefällt, wohl aber die des aschefreien. Durch Kohlensäure, verdünnte Mineralsäuren, Weinsäure und Neutralsalze der Alkalimetalle wird es in der Kälte nicht gefällt. Concentrirte Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag ab. Durch Gerbsäure (bei Gegenwart einer freien Mineralsäure), durch Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Essigsäure und Ferrocyankalium, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium, sowie durch die meisten Metallsalze wird die Lösung des Serumalbumins gefällt. Es coagulirt bei 72 bis 73° C.

Das Eiereiweiss und besonders das Serumeiweiss finden wegen ihrer Eigenschaft beim Erhitzen zu gerinnen zum Klären von Flüssigkeiten, namentlich in den Zuckerraffinerien, Verwendung. Das Serumalbumin wird im Grossen bereitet, indem man geronnenes Blut in kleine Würfel schneidet, diese auf feinen Sieben ausbreitet und das ablaufende Blutserum in flachen Gefässen bei 30 bis 40° C. eintrocknet. Das Serumalbumin dient auch in der Kattundruckerei zum Befestigen unlöslicher Farben auf der Faser.

Nachweis des Albumins im Harn.

Der Harn Gesunder enthält nur in vereinzelten Fällen Spuren von Eiweiss; in erheblicher, jedoch selten 1 Proc. übersteigender Menge findet es sich im pathologischen Harn, besonders bei Nierenaffectationen. Nach Senator sind in jedem eiweisshaltigen Harne zwei verschiedene Arten von Eiweissstoffen enthalten, das Serumalbumin und das Paraglobulin (Paraalbumin, s. unten).

Um einen Harn überhaupt auf einen Gehalt an Eiweiss zu prüfen, und zwar wie es gewöhnlich geschieht, ohne auf das Paraglobulin, welches sich bei den üblichen Reactionen ebenso wie das Serumalbumin verhält, Rücksicht zu nehmen, erhitze man 10 bis 15 ccm des zu prüfenden, vollständig klaren Harns in einem Reagensglase zum Kochen und füge 10 bis 15 Tropfen oder soviel reiner Salpetersäure zu, dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Die Anwesenheit von Eiweiss giebt sich durch die Abscheidung eines weissen, flockigen Niederschlags, bei sehr geringen Mengen zunächst durch eine Trübung und erst nach längerem Stehen durch eine geringe Menge eines Niederschlags zu erkennen. Fügt man zu dem zum Kochen erhitzten Harne an Stelle von Salpetersäure die gleiche Menge Millon'sches Reagens (s. S. 1167), so färben sich die ausgeschiedenen Eiweissflocken roth.

Empfindlicher als die Coagulation durch Salpetersäure, ist der Nachweis des Eiweisses durch Fällung mittelst Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung. Zu diesem Zwecke versetzt man 10 bis 15 ccm filtrirten Harns mit Essigsäure

bis zur stark sauren Reaction und fügt alsdann einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung zu. Bei Gegenwart von Eiweiss scheidet sich ohne jede Erwärmung ein gelblich-weisser, fein flockiger Niederschlag ab. Eine Lösung mit einem Gehalte von 0,000006 Proc. Albumin liefert noch eine feinflockige Ausscheidung.

Fügt man ferner zu einer Probe des zu prüfenden, klaren Harns, die frisch bereitete Lösung eines Stückchens Metaphosphorsäure, so findet ebenfalls ohne Erwärmung eine mehr oder minder reichliche Ausscheidung von coagulirtem Eiweiss in Gestalt eines flockigen, weissen Niederschlages oder einer weisslichen Trübung statt. Das Eiweiss ist der einzige pathologische Bestandtheil des Harns, welcher durch Metaphosphorsäure gefällt wird und sich durch eine entstehende Trübung kennzeichnet.

Um die gesammte Eiweissmenge des Harns quantitativ zu bestimmen, bringe man je nach dem grösseren oder geringeren Eiweissgehalte 20 bis 100 ccm des zu prüfenden, zuvor filtrirten Harns in ein Becherglas, erwärme im Wasserbade und setze tropfenweise soviel Essigsäure von etwa 2 Proc. unter Umrühren zu, dass das Eiweiss sich grobflockig abscheidet und die darüberstehende Flüssigkeit sich vollständig klärt. Hat man bei grossem Eiweissgehalte nur 20 oder 50 ccm Harn abgemessen, so sind dieselben vor dem Erwärmen zu 100 ccm zu verdünnen; die Bestimmung gelingt am besten, wenn nur 0,2 bis 0,3 g Albumin vorhanden sind. Das ausgeschiedene Eiweiss wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen und bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Bei genauen Bestimmungen ist das derartig gewogene Eiweiss noch zu veraschen und die Asche von dem ursprünglich ermittelten Gewichte abzuziehen. Das Ansäuern des Harns darf zur quantitativen Eiweissbestimmung nur mittelst einer sehr kleinen Menge von Essigsäure geschehen, da ein Ueberschuss davon lösend auf das abgeschiedene Eiweiss einwirkt.

Um das Paraglobulin, welches sich fast immer nur als ein Begleiter des Serumalbumins im Harne findet, qualitativ nachzuweisen, verdünnt man denselben nach der Filtration etwa mit dem sechsfachen Volum Wasser (bis zum specif. Gewicht 1,002 bis 1,003) und leitet alsdann ein bis zwei Stunden lang einen langsamen Strom von gewaschenem Kohlensäureanhydrid durch die Flüssigkeit. Eine feinflockige, weisse Fällung, anfänglich nur als Trübung erscheinend und sich meist erst nach 12 bis 24stündigem Stehen als Niederschlag absetzend, zeigt die Gegenwart von Paraglobulin an. Das gleichzeitig vorhandene Serumalbumin wird durch Kohlensäure nicht gefällt, dasselbe kann daher, nach Abscheidung des Paraglobulins, in der filtrirten Flüssigkeit durch vorstehende Reactionen nachgewiesen werden. Unter Umständen scheidet sich das Paraglobulin schon bei der Verdünnung des Harns aus. Durch Verdünnung, bezüglich durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid kann jedoch nur ein Theil des in dem Harne enthaltenen Paraglobulins abgeschieden werden, die Gesammtmenge desselben wird gefällt durch Sättigung des betreffenden Harns mit Magnesiumsulfat. Zu diesem Zwecke wird in den zu prüfenden Harn soviel fein gepulverten Magnesiumsulfats eingetragen, dass sich auch bei längerer Berührung mit dem Harn nichts mehr auflöst. Alkalisch reagirende Harne sind zuvor mit Essigsäure sehr schwach anzusäuern. Die Anwesenheit von Paraglobulin macht sich durch die Abscheidung eines weissen, flockigen Niederschlages bemerkbar. Serumalbumin wird unter diesen Bedingungen nicht gefällt, dasselbe kann daher in dem Filtrate durch die üblichen Eiweissreactionen weiter nachgewiesen werden.

Das aus dem Harn abgeschiedene Paraglobulin ist von milchweisser, fein flockiger Beschaffenheit. Es löst sich in Kochsalzlösung von 5 bis 10 Proc., in

Salzsäure von 1 Proc., sowie in concentrirter Essigsäure. Aus der Kochsalzlösung scheidet es sich beim Erwärmen vollständig wieder ab. In gesättigter Magnesiumsulfatlösung ist es unlöslich. Das Paraglobulin des Harns ist mit dem des Blutplasma (s. dort) identisch.

Um das Paraglobulin quantitativ zu bestimmen, sättigt man, je nach dem anscheinend grösseren oder geringeren Eiweissgehalt, 25 bis 100 ccm Harn vollständig mit Magnesiumsulfat. Der betreffende Harn muss schwach saure Reaction besitzen; alkalische Harne sind daher mit Essigsäure schwach anzusäuren. Eiweissreiche Harne sind vor der Sättigung mit Wasser auf 100 ccm zu verdünnen. Man trägt in den Harn mehr Magnesiumsulfat in fein gepulvertem Zustande ein (auf 100 ccm etwa 80 g), als er zu lösen vermag und rührt die Mischung wiederholt sanft um. Nimmt nach 24 Stunden die Menge des ungelöst gebliebenen Magnesiumsulfats nicht mehr ab, so bringt man die Flüssigkeit mit den Paraglobulinflocken auf ein gewogenes Filter, rührt alsdann das zurückbleibende Salz wiederholt mit gesättigter Bittersalzlösung an und bringt auch diese Flüssigkeiten nach jedesmaligem Absetzen auf das Filter. Letzteres wird sammt dem Niederschlage so lange mit gesättigter Bittersalzlösung ausgewaschen, bis das Filtrat weder beim Erhitzen für sich, noch nach Zusatz von etwas Salpetersäure mehr getrübt wird. Hierauf wird das Paraglobulin durch mehrstündiges Trocknen bei 110° C. in den unlöslichen Zustand übergeführt, sodann durch Auswaschen mit heissem Wasser von Magnesiumsulfat vollständig befreit und abermals bei 100 bis 110° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Von dem Gewichte des Paraglobulins, welches auf diese Weise ermittelt ist, ist noch das Gewicht der Asche, welche nach dem Einäschern zurückbleibt, in Abzug zu bringen. Führt man neben der Bestimmung des Paraglobulins noch eine solche des Gesammteiweisses (s. oben) aus, so ergiebt sich der Gehalt an Serumalbumin naturgemäss aus der Differenz der bei beiden Bestimmungen ermittelten Werthe.

In naher Beziehung zu dem Serumalbumin scheint das Paraalbumin und die Hemialbumose zu stehen.

Das Paraalbumin bedingt die schleimige, fadenziehende Beschaffenheit der Flüssigkeit der Ovarialcysten. Verdünnt man letztere stark mit Wasser, so tritt durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid oder durch Zusatz von Essigsäure eine flockige Fällung ein, welche sich in überschüssiger Säure und in Aetzalkalien leicht wieder löst. Die Fällbarkeit des Paraalbumins durch Kohlensäureanhydrid hat zu einer Verwechslung mit dem Paraglobulin und zu der irrthümlichen Annahme geführt, dass das Paraalbumin im Harne vorkomme. Durch Alkohol wird das Paraalbumin gefällt, der Niederschlag löst sich jedoch in Wasser von 35° C. wieder zu einer schleimigen Flüssigkeit.

Die Hemialbumose findet sich im Harn bei Osteomalacie. Sie entsteht als eines der ersten Umwandlungsproducte bei der Einwirkung von Pepsin oder Pankreas auf Eiweisskörper, sowie auch bei der Einwirkung von Säuren und überhitztem Wasser auf Eiweissstoffe. Sie bildet eine amorphe, linksdrehende, nicht diffundirbare Masse, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich ist. Beim Erkalten scheidet die in der Wärme bereitete Lösung einen Niederschlag ab; unter Umständen erstarrt die Lösung auch zu einer Gallerte. In Alkohol und in Neutralsalzlösungen ist sie unlöslich, löslich dagegen in verdünnten Säuren und Alkalien. Concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure fällen sie in der Kälte, der Niederschlag löst sich aber in einem geringen Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf.

Zum Nachweise von Hemialbumose im Harn, sättigt man denselben mit Chlornatrium, versetzt ihn mit viel Essigsäure, erhitzt zum Kochen und

filtrirt heiss. Serumalbumin und Paraglobulin bleiben vollständig ungelöst, während Hemialbumose in Lösung geht und sich aus dem Filtrate beim Erkalten in Flocken abscheidet. Zur weiteren Charakterisirung sammle man den Niederschlag, presse ihn, löse ihn in wenig Wasser und prüfe die Lösung mit Salpetersäure und mit Essigsäure und Ferrocyankalium (s. S. 1170). Durch letzteres Reagens entsteht ein reichlicher Niederschlag, der sich jedoch in der Wärme wieder auflöst.

c. Pflanzenalbumin, welches in allen Pflanzensäften, jedoch meist nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, ist im löslichen Zustande bisher nicht rein dargestellt und daher nur noch wenig untersucht worden. In seiner Zusammensetzung (es enthält nur etwas weniger Schwefel) und in seinen Eigenschaften entspricht es im Wesentlichen dem Eieralbumin.

2. **Caseïne** (Legumine) sind in zwei Modificationen, Milchcaseïn und Pflanzencaseïn, bekannt.

a) Milchcaseïn ist der wichtigste Eiweisskörper der Milch der Säugethiere, und zwar ist es darin in Gestalt einer Alkaliverbindung, als Alkalialbuminat, gelöst. Ob das Caseïn auch im Eidotter, im Blute, in der Krystalllinse etc. vorkommt, ist zweifelhaft. Um es darzustellen, versetzt man stark mit Wasser verdünnte, abgerahmte Milch mit verdünnter Essigsäure, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether aus, löst ihn alsdann in verdünnter Natronlauge, fällt das Caseïn abermals mit Essigsäure aus und wäscht es von Neuem mit Wasser, Alkohol und Aether.

Das durch Fällung erhaltene Caseïn bildet eine weisse, flockige Masse, welche nach dem Trocknen eine gelbliche Farbe und eine brüchige, durchscheinende Beschaffenheit annimmt. Das alkalifreie Caseïn ist unlöslich in Wasser und in Kochsalzlösung, jedoch wird es leicht, besonders im frisch gefällten Zustande, von Wasser gelöst, dem wenig Salzsäure oder Aetzalkali zugesetzt ist. Aus letzteren Lösungen wird es bei genauer Neutralisation als eine flockige, faserige Masse wieder abgeschieden; Alkaliphosphate verhindern jedoch die Abscheidung. Die alkalische Lösung des Caseïns wird ebenso wenig wie die Milch durch Kochen coagulirt; nur an der Oberfläche scheidet sich eine Haut von coagulirtem Caseïn ab. Durch verdünnte Säuren, sowie durch Berührung mit der inneren Schleimhaut des Kälbermagens oder der daraus dargestellten Labflüssigkeit [besonders bei mässiger Wärme (50 bis 60° C.)] wird das Caseïn aus der Milch und aus seiner alkalischen Lösung abgeschieden. Das durch Lab gefällte, mit Fett gemischte Caseïn liefert den Käse, die davon abfiltrirte Flüssigkeit den sogenannten süssen Molken. Die coagulirende Wirkung des Labs ist bisher nicht in genügender Weise erklärt worden. Es ist vorläufig unentschieden, ob dieselbe nur durch Milchsäure, welche sich stets bei Zusatz von Lab aus dem Milchzucker der Milch bildet, bedingt wird, oder ob sie auf eine specifische Wirkung des Labs zurückzuführen ist. Das durch Lab coagulirte Caseïn scheint allerdings eine andere Beschaffenheit zu haben, als das durch Säuren abgeschiedene. Giesst man alkalische Caseïnlösung in überschüssige concentrirte Mineralsäuren, so scheidet sich Acidcaseïn in Flocken ab, welche in reinem Wasser löslich sind.

b) Pflanzencaseïn (Legumin) findet sich als Alkalialbuminat in den Samen der Hülsenfrüchte und vieler anderer Pflanzen. Um es darzustellen, werden zerriebene, von den Schalen befreite Bohnen, Erbsen, Linsen oder Wicken mit Wasser bei 4 bis 8° C. extrahirt, der Auszug wird durch Decantiren geklärt und mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wird alsdann gesammelt, mit 40- bis 50procentigem Alkohol übergossen und die hierdurch brüchig ge-

wordene Masse noch mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Legumin bildet frisch gefällt ein flockiges Gerinsel, welches zu einer amorphen, leicht zerreiblichen Masse eintrocknet. In kaltem und warmem Wasser löst es sich nur in sehr geringer Menge, leicht wird es dagegen von sehr verdünnter Aetzalkalilösung und von nicht zu verdünnter Essigsäure gelöst. Die rohe Lösung des Legumins gerinnt nicht beim Kochen, sondern bildet ebenso wie die Milch nur an der Oberfläche eine Haut. Durch verdünnte Säuren und durch Lab wird sie coagulirt.

Dem Legumin sehr ähnlich ist das Conglutin, das Alkalialbuminat der süssen und der bitteren Mandeln, der Kerne des Steinobstes und der Lupinen. Auch das Glutencaseïn, welches sich gemengt mit anderen Proteïnstoffen in den Samen der Getreidearten und den daraus dargestellten Mehlen findet, stimmt im Wesentlichen in seinen Eigenschaften mit denen des Legumins überein (vergl. Pflanzenfibrin).

3. **Fibrine**, werden als Blut-, Muskel- und Pflanzenfibrine unterschieden.

a) Blutfibrin (Blutfaserstoff) ist nur im unlöslichen Zustande näher bekannt. Es scheidet sich aus dem Blute (s. dort) aus, sobald dasselbe den lebenden Organismus verlässt. In dem circulirenden Blute ist dasselbe nicht enthalten, sondern es wird erst gebildet durch Vereinigung zweier einander sehr ähnlicher, im Blute und in anderen thierischen Flüssigkeiten in Lösung enthaltener Eiweisskörper, der fibrinogenen und der fibrinoplastischen Substanz, wenn das Blut aus dem lebenden Organismus austritt. Die Abscheidung des Fibrins aus dem Blute wird verhindert, wenn man dasselbe direct aus der Ader in eine concentrirte Lösung von Natriumsulfat, Magnesiumsulfat oder Chlornatrium fliessen lässt, oder wenn man die Temperatur desselben rasch auf 0^0 erniedrigt. Beim ruhigen Stehen derartiger Lösungen bei 0^0 scheiden sich die Blutkörperchen allmälig als ein rother Absatz aus, während über ihnen eine klare, gelbgefärbte Flüssigkeit, eine Lösung des Blutplasmas, sich befindet. Allmälig gesteht diese Flüssigkeit zu einer fast farblosen, durchsichtigen Gallerte, welche beim Auswaschen mit Wasser sich in eine faserige Fibrinmasse verwandelt. Die Plasmaflüssigkeit scheidet sofort Fibrin aus, sobald sie mit Wasser verdünnt, stark umgerührt oder gelinde erwärmt wird. Auch durch Zusammenbringen einer Auflösung der fibrinogenen und der fibrinoplastischen Substanz in Chlornatriumlösung wird Fibrin gebildet und als solches ausgeschieden. Gewöhnlich geschieht die Darstellung des Fibrins derartig, dass man frisch aus der Ader geflossenes Blut mit einem Quirle oder Stabe tüchtig umrührt und alsdann das in langen Fasern sich ausscheidende Fibrin durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser von Blutkörperchen befreit. Das frisch dargestellte, noch feuchte Fibrin bildet eine weisse, undurchsichtige, faserige, elastisch-zähe Masse, die beim Trocknen eine harte, spröde, durchscheinende Beschaffenheit annimmt. In Wasser, Alkohol, verdünnter Salzsäure und Kochsalzlösung ist es unlöslich, jedoch quillt es in letzteren beiden Lösungsmitteln allmälig zu einer schleimigen, gallertartigen Masse auf. Von verdünnten Aetzalkalien wird das Fibrin, besonders bei gelindem Erwärmen, unter Bildung eines Alkalialbuminats allmälig gelöst. Durch Säuren wird es aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

b) Muskelfibrin (Myosin) bildet den Hauptbestandtheil des in den Sarcolemmaschläuchen der Muskelfasern eingeschlossenen Muskelplasmas. Im lebenden, ruhenden Muskel ist es im flüssigen, gelösten Zustande enthalten, es gerinnt jedoch vorübergehend bei jeder Muskelcontraction, vollständig, unter Eintritt der sogenannten Todtenstarre, bald nach dem Tode. Das Muskelfibrin

wird gewonnen durch Auspressen frischer, gefrorener Muskeln, oder durch tropfenweises Einfallenlassen des aus den Muskeln ausgepressten Plasmas in destillirtes Wasser, wobei sofort Coagulation stattfindet. Das Myosin bildet eine fein- oder grobflockige, zähe, weisse Masse oder eine weisse, geruch- und geschmacklose, zusammenklebende Gallerte. Es ist unlöslich in Wasser und in einer mehr als 10 Proc. enthaltenden Kochsalzlösung. Kochsalzlösung von 5 bis 10 Proc. löst es leicht auf zu einer Flüssigkeit, die für sich nicht gerinnt, aus der jedoch durch Zusatz von Wasser, von verdünnten Säuren, von gepulvertem Kochsalz, sowie beim Erwärmen Myosin wieder abgeschieden wird. In sehr verdünnter Salzsäure löst es sich leichter als alle anderen Eiweisskörper zu Acidalbumin; durch Natriumcarbonat wird es aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden. Bei längerer Berührung mit Salzsäure wird es verändert. Von verdünnten Aetzalkalien wird es als Alkalialbuminat gelöst.

Syntonin (Parapepton, Acidalbumin), bildet sich beim Auflösen des Muskelfibrins in sehr verdünnter Salzsäure, sowie beim Lösen aller anderen Eiweissstoffe in concentrirter Salzsäure. Es wird erhalten durch Fällen einer filtrirten Lösung von reinem Fibrin oder coagulirtem Eiweiss in rauchender Salzsäure mit Wasser, Wiederauflösen des entstandenen Niederschlags in reinem Wasser und vorsichtiges Ausfällen der Lösung mit Natriumcarbonat. Das Syntonin oder Acidalbumin bildet frisch gefällt einen gallertartigen Niederschlag, welcher unlöslich in reinem Wasser und in Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnter Salzsäure (schon bei 0,1 Proc. HCl), verdünnten Lösungen von Aetzalkalien und Alkalicarbonaten ist. Die sauren Lösungen coaguliren nicht beim Kochen, in der Kälte werden dieselben jedoch durch Kochsalz, Salmiak, Bittersalz, Glaubersalz und andere Salze gefällt.

c) Pflanzenfibrin (Glutenfibrin) ist im geronnenen Zustande in den Samen der Getreidearten enthalten. Knetet man steifen Weizenmehlteig, welcher in ein leinenes Tuch eingebunden ist, so lange unter Wasser aus, bis das Wasser durch ausgewaschenes Stärkemehl nicht mehr milchig getrübt wird, so bleibt eine gelblich-graue, klebende, elastische, fadenziehende Masse, der Kleber (Gluten), zurück. Behandelt man 100 g dieses Klebers mit einer Lösung von 4 g Aetzkali in 4 l Wasser, versetzt die nach mehrtägigem Stehen klar abgegossene Flüssigkeit mit Essigsäure im geringen Ueberschusse und zieht den wieder ausgeschiedenen, gereinigten Kleber hierauf ohne Anwendung von Wärme nach einander mit Alkohol von 60 Proc., von 80 Proc. und schliesslich mit absolutem Alkohol aus, so bleibt Glutencaseïn (s. S. 1174) ungelöst, während Glutenfibrin und andere Stoffe in Lösung gehen. Um aus den vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten das Glutenfibrin zu gewinnen, destillirt man die Hälfte davon ab und befreit das beim Erkalten abgeschiedene rohe Präparat durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und darauf mit Aether von Pflanzenleim (Gliadin) und dem diesem sehr ähnlichen Mucedin. Das Glutenfibrin wird schliesslich durch Lösen in heissem Alkohol von 60 bis 70 Proc. gereinigt. Hieraus scheidet es sich beim Erkalten als eine zähe, braungelbe, nach dem Trocknen hornartige Masse ab, welche unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, verdünnten Säuren und Aetzalkalien ist. In Ammoniakflüssigkeit quillt es zu einer Gallerte auf. In kochendem Wasser wird es coagulirt; es verliert dadurch seine Löslichkeit in Alkohol, verdünnten Säuren und Aetzalkalien. Beim Keimen der Samen geht das Pflanzenfibrin in Diastase über.

Behufs quantitativer Bestimmung der Eiweissstoffe in Pflanzenstoffen (Nahrungsmitteln, Futtermitteln), begnügt man sich meist damit den Stickstoffgehalt derselben nach der Methode von Will und Varren-

trapp (s. S. 11) zu ermitteln und daraus, unter der Annahme, dass die Eiweissstoffe im Mittel 16 Proc. Stickstoff enthalten, den Gehalt an Eiweiss durch Multiplication mit 6,25 zu berechnen. Genauer gestalten sich die betreffenden Resultate, wenn man zuvor die Ammoniaksalze, Amidosäuren, Alkaloide etc., welche die Pflanzenstoffe enthalten, entfernt. Zu diesem Zwecke kocht man nach Stutzer eine abgewogene Menge des zerkleinerten Untersuchungsobjectes mit Wassser, fügt breiförmiges, alkalifreies Kupferhydroxyd zu, filtrirt, behandelt den Niederschlag mit absolutem Alkohol, trocknet ihn, bestimmt darin den Stickstoff mit Natronkalk und multiplicirt die gefundenen Werthe mit 6,25. Da einige Alkaloide bei Gegenwart von Gerbsäure durch Kupferhydroxyd mitgefällt werden, so müssen derartige Stoffe vor dem Zusatze desselben davon durch Auskochen mit einem Gemische von 99 ccm absoluten Alkohols und 1 ccm Essigsäure entfernt werden.

II. Globuline.

Wie bereits erwähnt, bezeichnet man als Globuline solche Eiweissstoffe, welche unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnter Kochsalzlösung sind. Nach ihrem Verhalten zu Kochsalzlösung lassen sie sich in zwei Gruppen eintheilen, nämlich solche, die in Kochsalzlösung jeder Concentration löslich sind: die Vitelline, und solche, die aus ihren neutralen Lösungen durch festes Chlornatrium gefällt werden: das Myosin (s. oben), die fibrinogene und die fibrinoplastische Substanz. Bei starker Verdünnung mit Wasser, sowie beim Erwärmen werden alle Globuline aus ihren Lösungen abgeschieden.

a) Vitellin (Dotterstoff) ist ein wesentlicher Bestandtheil der Dottermasse der Vogeleier und der Eier vieler anderer Thierspecien. Einzelne Dottermassen enthalten es in Gestalt von charakteristischen tafelförmigen Krystallen, den sogenannten Dotterplättchen. Zur Darstellung desselben schüttelt man Eidotter so lange mit Aether, bis dieser nicht mehr gefärbt wird, löst alsdann den Rückstand in Kochsalzlösung von 1 Proc., filtrirt und fällt das Vitellin durch starke Verdünnung mit Wasser. Es bildet eine farblose, amorphe Masse, welche unlöslich in Wasser, löslich in Kochsalzlösung, in verdünnten Säuren und Aetzalkalien ist.

Das sogenannte Aleuron oder die Proteïnkörner, welche sich in den ruhenden Samen und auch in anderen Pflanzenorganen, die ruhende Reservenährstoffe enthalten, finden, scheinen zu dem Vitellin in naher Beziehung zu stehen. Aehnliches gilt auch von den Krystalloiden, oder dem krystallisirten Eiweiss, welches in jenen Proteïnkörnern eingebettet ist. Krystallisirtes Eiweiss ist in beträchtlicherer Menge besonders in der Paranuss (*Bertholletia excelsa*) enthalten.

b) Fibrinoplastische Substanz (Paraglobulin, Plasmin, Serumglobulin, Serumcaseïn), findet sich besonders in den rothen Blutkörperchen, von wo aus sie in das Blutplasma diffundirt. Sie kommt ferner vor im eiweisshaltigen Harne (s. S. 1171), im Chylus, in der Lymphe, im Eiter etc. Sie wird gewonnen durch Einleiten von Kohlensäure in das mit dem zehnfachen Volum Wasser verdünnte Blutserum. Das Paraglobulin scheidet sich als eine weisse, feinflockige, amorphe Masse aus, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Salzsäure, in verdünnten Aetzalkalien, sowie in Kochsalzlösung von 1 bis 10 Proc. ist. Aus letzterer Lösung wird es durch Zusatz von Alkohol, von überschüssigem Kochsalz, von Magnesiumsulfat, sowie durch Erwärmen bei 75° C.) gefällt. Aus seiner alkalischen Lösung wird es durch Kohlensäure,

sowie durch Essigsäure und durch Mineralsäuren abgeschieden, durch einen geringen Ueberschuss letzterer Fällungsmittel jedoch wieder gelöst.

c) Fibrinogene Substanz (Fibrinogen, Globulin) ist neben Paraglobulin im Blutplasma, im Chylus, in der Lymphe, in frischen Transsudaten etc. enthalten. Ohne Paraglobulin kommt das Fibrinogen vor in der Pericardial-, Pleura- und Hydroceleflüssigkeit. Es scheidet sich als ein klebriger Niederschlag aus, wenn man das Blutserum, nach Abscheidung des Paraglobulins, noch weiter mit Wasser verdünnt und von Neuem Kohlensäure einleitet oder wenig verdünnte Essigsäure zufügt. In seinen Eigenschaften ist es dem Paraglobulin sehr ähnlich, von dem es sich nur durch seine klebrige Beschaffenheit und die schwierigere Fällbarkeit durch Kohlensäure unterscheidet.

Das in der Krystalllinse des Auges enthaltene Globulin (Krystallin) ist der fibrinoplastischen und fibrinogenen Substanz sehr ähnlich.

III. Proteïde.

Als Proteïde sollen im Nachstehenden mehrere in Wasser und Kochsalzlösung unlösliche Substanzen zusammengefasst werden, welche in ihrer Zusammensetzung und in ihrem chemischen Verhalten den Eiweissstoffen sehr nahe stehen. Bei der Behandlung mit concentrirten Säuren oder mit Aetzalkalien gehen sie langsam in Acidalbumine, bezüglich Alkaliabuminate über. Gegen Salpetersäure, Millon'sches Reagens, sowie gegen zersetzende Agentien verhalten sie sich im Wesentlichen wie die Eiweissstoffe. Zu den Proteïden zählen die thierischen Schleimstoffe, die Hornstoffe, das Fibroin etc.

Die thierischen Schleimstoffe oder Mucine finden sich in stark gequollenem Zustande im Thierorganismus in grosser Verbreitung. Sie kommen vor in vielen Secreten, wie im Speichel, in der Galle, im Harn, in den Fäces etc., sowie auf den Schleimhäuten der Athmungsorgane und des Darmkanals, in den Drüsen, in der Kittsubstanz des Bindegewebes etc. Aus allen diesen Secreten lassen sich die Mucine durch Alkohol- oder Essigsäurezusatz abscheiden. Am reinsten lässt sich das Mucin der Weinbergsschnecke darstellen, indem man die mit Sand zerriebenen Thiere mit viel Wasser auskocht und die colirte Flüssigkeit mit viel Essigsäure versetzt. Die Mucine bilden weisse, undurchsichtige, flockige Massen oder durchscheinende, spröde, hornartige Substanzen. In Wasser sind sie unlöslich, sie quellen jedoch ausserordentlich stark auf zu einer opalisirenden Flüssigkeit, besonders bei Gegenwart von etwas Chlornatrium oder anderen Alkalisalzen. Durch Zusatz von viel Wasser, von Alkohol, von Essigsäure und von sehr verdünnten Mineralsäuren werden die Schleimstoffe aus jenen Flüssigkeiten gefällt. In concentrirten Mineralsäuren, ätzenden Alkalien und alkalischen Erden sind sie löslich. Die neutralen oder schwach alkalischen mucinhaltigen Flüssigkeiten werden durch Gerbsäure, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze, sowie durch neutrales Bleiacetat nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig niedergeschlagen. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren werden die Mucine in Acidalbumin und Traubenzucker zerlegt. Ueber die Unterschiede des Mucins vom Serumalbumin des Harns s. S. 599.

Hornstoff, Keratin, bildet die Grundlage der Epidermisgebilde oder des Horngewebes der höheren Thiere*). Er bildet den Hauptbestandtheil der

*) Die Grundsubstanz des äusseren und inneren Gerüstes der Gliederthiere, besonders das Scelett, die Panzer und Flügeldecken der Insecten, der Panzer der Crustaceen, die Bedeckung der Spinnen, wird nicht von Hornstoff, sondern von Chitin: $C^9H^{15}NO^6$,

Klauen, Hufe, Krallen, Nägel, Hörner, Haare, Federn, Wolle, des Fischbeins, Schildpatts etc. Die Hornsubstanz wird durch eine eigenthümliche, als Verhornung bezeichnete Umwandlung des eiweisshaltigen Protoplasmas gebildet. Ueber die Natur der Eiweissstoffe, welche die Hornsubstanz erzeugen, ist nur wenig bekannt. Die Darstellung des Keratins geschieht durch successives Auskochen des naturellen Hornstoffs mit verdünnten Säuren, Aetzalkalien, Wasser, Alkohol und Aether. Der gereinigte Hornstoff zeigt noch die Form und Textur des Gewebes, das zu seiner Darstellung diente. Mit Wasser gekocht liefert er keinen Leim. In concentrirter Essigsäure und in Aetzalkalilösung quillt der Hornstoff zunächst gallertartig auf, um sich allmälig, namentlich bei Anwendung von Wärme, zu lösen. Beim Erwärmen mit Kalilauge findet Bildung von Schwefelkalium und Entwickelung von Ammoniak statt; aus der erzielten Lösung scheiden Säuren eine gelatinöse, stickstoffhaltige Substanz ab.

Elastin findet sich im Bindegewebe höherer Thiere, besonders im Nackenbande des Rindes. Aus letzterem wird es ähnlich wie das Keratin aus Horn dargestellt. Es ist eine gelbliche, im feuchten Zustande elastische, getrocknet spröde, harte Masse, die in Wasser aufquillt. Dasselbe scheint schwefelfrei zu sein. Beim Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure liefert es bis zu 50 Proc. Leucin, dagegen nur sehr wenig Tyrosin.

Fibroin (Seidenfibrin) bildet den Hauptbestandtheil der Seide. Beim Auskochen der Rohseide mit Wasser bleibt es als eine weisse, hornartige Masse zurück, welche in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak ähnlich wie die Cellulose (s. S. 607) löslich ist. Von kochender Kalilauge und von concentrirten Säuren wird es ebenfalls gelöst; Wasser scheidet es aus diesen Lösungen anscheinend unverändert wieder ab. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Glycocoll, Leucin und Tyrosin.

In naher Beziehung zu den Eiweissstoffen scheint auch das Hyalin der Echinococcen-Mutterblasen, die amyloide Substanz und das Nucleïn zu stehen.

Die amyloide Substanz tritt als pathologisches Degenerationsproduct auf an den serösen Ueberzügen des Gehirns und der Nerven, sowie in der Milz, der Leber, den Nieren, den Lungen. Die amyloide Substanz bildet eine farblose, zerbröckelnde Masse, welche in verdünnten Säuren und in Eisessig unlöslich ist. Von Aetzalkalien und von concentrirteren Säuren wird sie unter Bildung von Alkalialbuminat, bezüglich Acidalbumin gelöst. Von angesäuerter Pepsinlösung wird sie nicht verändert. Jodlösung färbt sie röthlich und bei vorhergegangenem Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure violett bis blau.

Als Nucleïne bezeichnet man phosphorhaltige Eiweissstoffe, welche sich in den Kernen der Eiterzellen, in den Blutkörperchen von Schlangen und

---

gebildet, einer Substanz, die sich sowohl in der Zusammensetzung als auch in dem chemischen Verhalten wesentlich vom Horn unterscheidet. Es wird gewonnen durch Auskochen von Krebsen oder Käfern mit starker Kalilauge bis zur Entfärbung und Auswaschen des zurückbleibenden Sceletts mit Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol und Aether. Das Chitin verbleibt hierbei als eine farblose, durchscheinende Masse von der Form des angewendeten Materials, die beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schmelzen. Concentrirte Kalilauge greift es nicht an; concentrirte Schwefelsäure löst es auf. Verdünnt man letztere Lösung mit Wasser, so entsteht Traubenzucker neben Ammoniak und stickstoffhaltigen Spaltungsproducten. Es löst sich in concentrirter Salzsäure; beim Kochen damit bildet sich Essigsäure und Glycosamin: $C^6H^6(OH)^5 . NH^2$. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, reducirt Fehling'sche Lösung, ist rechtsdrehend, aber nicht gährungsfähig.

Vögeln, sowie in der Bierhefe finden. Ob die Nucleïne verschiedenen Ursprungs identisch sind, ist unentschieden. Die Nucleïne sind in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Aetzalkalien unlöslich, ebenso werden sie von Pepsin bei Blutwärme nicht verändert. Von concentrirter Salzsäure, sowie von starken Aetzlaugen werden sie langsam gelöst. Aus der frisch bereiteten salzsauren Lösung werden sie durch Wasser wieder gefällt.

Ein Theil der im Gehirn und in den Nerven enthaltenen Verbindungen scheint ebenfalls zu den Eiweisskörpern in gewisser Beziehung zu stehen, ein anderer Theil derselben dagegen trägt einen glycosidischen Charakter. Zu letzteren Körpern zählt das Phrenosin oder Cerebrin, welches unter geeigneten Bedingungen in eine zuckerartige Substanz, die Cerebrose: $C^6H^{12}O^6$, und in die wenig charakterisirten Verbindungen, die Neurostearinsäure, das Spingosin, das Aesthesin und das Psychosin, zerfällt. Aehnliches gilt von dem Homocerebrin und dem Enkephalin des Ochsengehirns.

Einen eigenthümlichen, sehr charakteristischen Bestandtheil der Gehirnmasse bildet das Lecithin oder Protagon (vergl. S. 489). Zu dessen Darstellung wird das von Blutgefässen und Hirnhäuten möglichst befreite Gehirn mit Wasser zu einem Breie zerrieben und dieser bei 0° so oft mit Aether ausgeschüttelt, als dieser noch Fett und Cholesterin aufnimmt. Von dem Ungelösten wird alsdann die wässerige Flüssigkeit abdestillirt, der Rückstand abgepresst und bei 40 bis 45° C. mit Alkohol von 85 Proc. ausgezogen. Aus den warm filtrirten Auszügen scheidet sich bei 0° flockiges Lecithin ab, welches gesammelt, wiederholt mit Aether gewaschen, im Vacuum getrocknet und durch nochmaliges Lösen in auf 45° C. erwärmtem Alkohol gereinigt wird. Um es aus Eidottern zu gewinnen, extrahirt man dieselben mit Aether-Alkohol, destillirt von den Auszügen den Aether ab, filtrirt die ausgeschiedenen Fette ab und setzt eine alkoholische Lösung von Chlorcadmium zu. Das ausgeschiedene, in Alkohol unlösliche Lecithin-Chlorcadmium wird alsdann mit Alkohol-Aether gewaschen, in Alkohol suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, aus dem Filtrate der Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure verjagt und die Flüssigkeit verdunstet. Das salzsaure Lecithin, welches hierbei als wachsartige Masse zurückbleibt, wird hierauf in Aether-Alkohol gelöst, die Lösung mit Silberoxyd geschüttelt, aus dem Filtrate das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt und die abermals filtrirte Lösung endlich verdunstet. Das Lecithin bildet gewöhnlich eine farblose, wachsartige Masse (vergl. 489), die nur schwierig krystallisirt erhalten werden kann (bei langsamem Abkühlen einer bei mässiger Wärme gesättigten alkoholischen Lösung).

IV. Eiweissartige Fermente.

Zu den Eiweissstoffen zählen auch die sogenannten ungeformten Fermente (vergl. S. 169) pflanzlicher und thierischer Abstammung, wie z. B. das Emulsin, die Diastase, das Papaïn, das Invertin, das Pepsin, das Pancreatin etc. Alle diese Stoffe sind in Wasser löslich; aus ihren Lösungen werden sie nicht durch Kochen, wohl aber durch Alkohol und Bleiacetat (als Bleiverbindungen) abgeschieden. Beim Kochen ihrer Lösungen verlieren sie ihre Wirksamkeit als Fermente. Die Kenntniss dieser eiweissartigen Fermente ist eine sehr lückenhafte, da sie meist nicht einmal in annähernd reinem Zustande isolirt sind.

Emulsin oder Synaptase ist in den bitteren und süssen Mandeln enthalten. Letzteren wird es, nach Entfernung des Fettes durch Auspressen, durch mehrstündige Digestion mit Wasser entzogen. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet man alsdann durch Essigsäure das Conglutin (s. S. 1174) ab und fällt dann aus dem wieder geklärten Liquidum das Emulsin durch starken Alkohol. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure resultirt das Emulsin als eine weisse, zerreibliche, nur theilweise in Wasser lösliche Masse, welche beim Verbrennen eine sehr beträchtliche, grösstentheils aus Calciumphosphat bestehende Aschenmenge hinterlässt. Das vollkommen trockne Emulsin kann einige Stunden auf 100° C. erhitzt werden, ohne seine Wirksamkeit einzubüssen, wogegen die wässerige Lösung desselben durch Kochen coagulirt und unwirksam wird. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erleidet die wässerige Emulsinlösung unter Trübung und Bildung von Milchsäure eine Zersetzung, wenn sie einige Tage lang aufbewahrt wird. Das Emulsin wirkt besonders auf Glycoside, z. B. Amygdalin und Salicin, zerlegend ein.

Myrosin, das Ferment des weissen und schwarzen Senfs, kann aus dem weissen Senfsamen in ähnlicher Weise wie das Emulsin dargestellt werden. Seine wässerige Lösung coagulirt schon bei 60° C. und wird dadurch wirkungslos. Ueber die Wirkung des Myrosins s. S. 570.

Diastase oder Maltin ist das aus Kleberbestandtheilen (Pflanzenfibrin) bei der Keimung der Getreidekörner entstehende Ferment, welches Stärke in Maltose und Dextrin verwandelt (s. S. 617). Am reichlichsten ist die Diastase in den keimenden Getreidesamen enthalten, wenn die Länge des Würzelchens gleich der des Korns ist. Man gewinnt sie aus dem wässerigen Auszuge frischen, zerriebenen Gerstenmalzes, indem man durch Erwärmen auf 70 bis 75° C. zunächst das vorhandene Eiweiss coagulirt und darauf die Diastase aus der filtrirten Flüssigkeit durch Alkohol ausfällt. Die über Schwefelsäure oder bei mässiger Wärme getrocknete Diastase ist eine weisse, amorphe, geruch- und geschmacklose Masse, die bei längerem Aufbewahren ihre Wirksamkeit verliert. Die wässerige Lösung derselben erleidet rasch eine Zersetzung; im frischen Zustande besitzt sie eine ausserordentlich starke Fermentwirkung, so dass 1 Thl. Diastase gegen 100 000 Thle. in Wasser vertheilter Stärke bei 60 bis 65° C. umwandelt. Bei 100° C. verliert die Diastase und ihre Lösung vollständig die Wirksamkeit.

Papaïn (*Papayotinum*, Papayin, Pflanzenpepsin) ist das pepsinartig wirkende Ferment des Saftes der grünen Früchte, der Blätter und des Schaftes von *Carica Papaya*, einer in Südamerika heimischen, in anderen tropischen Ländern cultivirten Papayacee. Der aus Einschnitten in den Schaft, die Blätter oder die grünen Früchte in reichlichem Maasse ausfliessende Saft theilt sich beim Stehen in eine wässerige Schicht und in eine weiche, fleischige Masse. In der wässerigen Flüssigkeit ist die Hauptmenge des Ferments enthalten; aus der fleischigen Masse wird durch Digeriren mit Wasser und Filtriren eine weitere Menge davon erhalten. Um dasselbe zu gewinnen engt man die mit einander gemischten, filtrirten Flüssigkeiten bei sehr gelinder Wärme, am besten im Vacuum, auf ein kleines Volum ein und fügt dann ein vielfaches Volum Alkohol zu. Der entstandene Niederschlag wird alsdann abermals in wenig Wasser gelöst, die klare Lösung mit Alkohol von Neuem gefällt und der Niederschlag endlich im Vacuum oder bei 30 bis 35° C. getrocknet. Das auf diese Weise bereitete Papaïn bildet eine amorphe, weissliche, in Wasser leicht lösliche, schwach adstringirend schmeckende Masse. Eine weitere Reinigung des Papaïns kann derartig bewirkt werden, dass man die Lösung desselben

vorsichtig mit Bleiessig versetzt, um beigemengtes Eiweiss zu entfernen und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit. Da sich das gebildete Schwefelblei nur sehr schwer absetzt, so klärt man die Mischung, nach genügender Concentration im Vacuum, durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol und fällt endlich das Ferment durch weiteren Zusatz von Alkohol. Das derartig gereinigte Papaïn löst sich schon in wenig Wasser zu einer gummiartigen Masse vollständig auf. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln und trübt sich beim Erhitzen, ohne zu coaguliren. Salzsäure und Salpetersäure rufen Fällungen hervor, die im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich sind. Phosphorsäure und Essigsäure fällen nicht, wohl aber Metaphosphorsäure, Essigsäure und Ferrocyankalium, Kupfersulfat, Gerbsäure, Pikrinsäure, Platinchlorid und Millon'sches Reagens. Bleiessig ruft nur eine Trübung hervor. 0,1 g des Ferments vermag, selbst nach dem Trocknen bei 100° C. 5 g und mehr (nach Wurtz sogar 200 g) feuchtes Fibrin energisch zu lösen. Das Papaïn ist an Stelle von Pepsin zur arzneilichen Anwendung empfohlen worden. Es werde wie letzteres auf seine Verdauungsfähigkeit geprüft.

Als Invertin wird ein in der Hefe enthaltenes, in Wasser lösliches Ferment bezeichnet, welches die Fähigkeit besitzt, Rohrzucker in Invertzucker zu verwandeln. Dasselbe wird gewonnen, indem man lufttrockne Presshefe sechs Stunden lang auf 100 bis 105° C. erhitzt, die Masse alsdann mit Wasser auszieht und die klare Flüssigkeit mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Alkohol von 95 Proc. fällt. Das Invertin ist ein weisses Pulver, welches mit Wasser eine beim Schütteln schäumende, klare Lösung liefert. Mit Essigsäure und etwas Kochsalz gekocht erleidet die Lösung keine Trübung.

Pepsin.

Pepsinum.

Das Pepsin ist besonders in dem von den Labdrüsen des Magens secernirten sauren Magensafte enthalten. Dasselbe besitzt die Fähigkeit, unter Mitwirkung von Säuren (besonders von Salzsäure), alle Eiweisskörper zu lösen und in Peptone (s. unten) umzuwandeln, sowie auch den Leim und die leimgebenden Gewebe der Nahrungsmittel in verdauliche, diffundirbare Producte überzuführen. Diese Umwandlungen finden am schnellsten bei einer Temperatur von 35 bis 40° C. statt. Wegen dieser, die Verdauung befördernden Eigenschaft findet das Pepsin in grösserer oder geringerer Reinheit eine arzneiliche Anwendung. Seine Darstellung geschieht meist in chemischen Fabriken, und zwar nach Verfahren, welche nach Möglichkeit von den betreffenden Fabrikanten geheim gehalten werden.

Um das Pepsin aus der Magenschleimhaut in einer zum arzneilichen Gebrauche genügenden Reinheit zu isoliren, wende man einen Schweinemagen oder den Labmagen des Rindes um, wasche denselben nach Entfernung der Speisereste mit kaltem Wasser und schabe die Schleimhaut mit einem stumpfen Messer vollständig ab. Nach sorgfältiger Zerkleinerung extrahire man dieselbe mit etwa der vierfachen Menge Wasser, dem 5 Proc. Alkohol zugesetzt sind, filtrire die Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen von der häufig umgeschüttelten Masse ab, presse den Rückstand aus und verdunste die klaren Auszüge auf flachen Tellern bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur. Das auf diese Weise dargestellte Pepsin bildet eine hellbraune, amorphe, hygroskopische Masse von eigenthümlichem Brodrindengeruche, welche sich leicht in Wasser

zu einer klaren, bei Gegenwart von Salzsäure energisch verdauend wirkenden Flüssigkeit löst. Aus der wässerigen Lösung wird das Pepsin durch Sättigung derselben mit Chlornatrium, sowie durch Zusatz von starkem Alkohol abgeschieden. Sammelt man das durch Chlornatrium abgeschiedene Pepsin auf einem leinenen Colatorium, presst es sanft aus, löst es von Neuem in Wasser und unterwirft dann die filtrirte Lösung der Dialyse, so verbleibt in dem Dialysator (das Pepsin diffundirt nicht durch die Membran) die Lösung eines wesentlich reineren Pepsins, welche beim Verdunsten bei 40° C. ein haltbareres, nur sehr wenig hygroskopisches Präparat liefert.

Die Pepsine des Handels bestehen nicht aus dem vorsichtig eingetrockneten, genügend gereinigten Verdauungssafte: *Pepsinum absolutum* —, sondern gewöhnlich aus Gemischen von letzterem Producte mit Milchzucker, Dextrin, Stärke etc. in sehr wechselnden Mengenverhältnissen.

Das reine, säurefreie Pepsin besitzt nicht die Fähigkeit coagulirtes Eiweiss zu lösen und in Peptone überzuführen (passives Pepsin), es erlangt seine verdauende Kraft erst auf Zusatz einer freien Säure (actives Pepsin). Besonders wirksam erscheint es bei Gegenwart von Salzsäure, welche sich neben demselben im freien Zustande im natürlichen Magensafte findet. Indessen sind auch die meisten anderen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Milchsäure bei genügender Verdünnung im Stande, im Verein mit Pepsin coagulirtes Eiweiss in Pepton überzuführen. Ein zu starker Säuregehalt, sowie das Vorhandensein zu reichlicher Mengen der durch die Verdauung erzeugten Peptone wirken hemmend auf die verdauende Kraft des Pepsins ein. Ist die Verdünnung der freien Säure eine normale und werden die gebildeten Peptone durch Diffusion entfernt, so vermag eine sehr geringe Menge Pepsin die Verdauung eines sehr grossen Quantums von Eiweissstoffen bei 35 bis 40° C. innerhalb einer verhältnissmässig kurzen Zeit zu vollenden. Beim Kochen wird die Lösung des Pepsins nicht getrübt, sie verliert aber ihre verdauende Kraft. Die Pepsinwirkung wird ferner verhindert durch die Gegenwart von Alkohol, von Aetzalkalien, Metallsalzen etc. Durch Platinchlorid, Chlornatrium, neutrales und basisches Bleiacetat wird das Pepsin gefällt. Wahrscheinlich nur mechanisch wird es niedergeschlagen, wenn aus seinen Lösungen Calciumphosphat oder Cholesterin gefällt wird. Die Reactionen der Eiweisskörper scheinen dem reinen Pepsin zu fehlen. Fäulniss scheint nur von geringem Einflusse auf das Pepsin zu sein.

Der Werth der im Handel befindlichen Pepsine bemisst sich nach ihrer verdauenden, bezüglich eiweisslösenden Wirkung, welche dieselben bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure auszuüben im Stande sind. Die *Pharmacop. germ. Ed. II* lässt das Pepsin als ein feines, fast weisses, nicht hygroskopisches, fast geruch- und geschmackloses Pulver zur Anwendung bringen, welches sich nicht klar in Wasser löst, dessen Lösung jedoch durch Zusatz von zwei Tropfen Salzsäure mehr geklärt wird. Die guten Handelssorten des Pepsins lösen sich in 50 Thln. Wasser von 25° C. leicht und mit nur sehr geringer Trübung auf, so dass durch eine 1 cm dicke Schicht der ungeschüttelten Flüssigkeit fett gedruckte Schrift (z. B. die Ueberschriften der Pharmacopöeartikel) deutlich lesbar ist. Fügt man dieser Lösung noch zwei Tropfen Salzsäure zu, so tritt sofort derartige Klärung ein, dass man die erwähnten Schriftzüge noch durch eine 10 cm dicke Flüssigkeitsschicht deutlich lesen kann. Um die verdauende Kraft zu bemessen, löse man 0,1 g Pepsin in 150 g Wasser und 2,5 g Salzsäure von 25 Proc. auf und setze dieser Lösung 10 g vier bis fünf Minuten lang im Ei gekochten, in linsengrosse Stücke zerschnittenen Eiereiweisses zu; bei oft wiederholtem, kräftigem Schütteln werde alles Eiweiss innerhalb von

vier bis sechs Stunden bei 40° C. zu einer nur schwach opalisirenden Flüssigkeit gelöst. Kräftigere Präparate werden unter den gleichen Bedingungen im Stande sein eine entsprechend grössere Eiweissmenge zu lösen.

In ähnlicher Weise ist auch der nach der *Pharm. germ. Ed. II* 1 : 40 bereitete Pepsinwein zu prüfen. Derselbe wird bereitet, indem man 50 Thle. Pepsin obiger Qualität mit 50 Thln. Wasser und 50 Thln. Glycerin zu einem dünnen Breie verreibt, diesem 1845 Thle. Weisswein und 5 Thle. Salzsäure von 25 Proc. zusetzt und die Mischung nach sechstägigem Stehen filtrirt.

Das aus dem Magen des Strausses dargestellte Strauss-Pepsin, sowie das aus dem Kropfe der Hühner bereitete Ingluvin sind dem gewöhnlichen Pepsin sehr ähnlich.

Pancreatin (Trypsin) ist das eigenthümliche Ferment der Bauchspeicheldrüse, welches gleichzeitig die Fähigkeit besitzt Eiweisskörper zu lösen und zu peptonisiren, Stärke in Maltose zu verwandeln und Fette in Glycerin und Fettsäuren zu spalten. Nach Defresne ist das Pancreatin kein einheitliches Ferment, sondern setzt sich zusammen aus Myopsin, einem peptonisirenden Fermente, Amylopsin, einem saccharificirenden Fermente und aus Steapsin, einem die Fette zerlegenden Fermente. Die Wirksamkeit des Pancreassaftes der verschiedenen Thiere ist nach den verschiedenen Richtungen hin eine sehr verschiedene. Am gleichartigsten scheint der Schweinepancreas zu wirken. Zur Darstellung des Pancreatins zerkleinert und zerreibt man den Pancreas eines frisch geschlachteten Thieres (am besten Schweines), nachdem das anhaftende Fett und die umgebenden Häute möglichst entfernt sind, versetzt die breiige Masse mit Wasser, presst sie aus und versetzt die colirte Flüssigkeit mit Alkohol. Der Niederschlag wird alsdann gesammelt, mit Dextrin oder Milchzucker vermischt und getrocknet. Auch durch Verdunsten des wässerigen Pancresauszuges auf flachen Gefässen, bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur, am geeignetsten im Vacuum, kann das Pancreatin gewonnen werden. In letzterem Falle bleibt das Pancreatin als eine gelbliche, eigenthümlich fleischartig riechende Masse zurück, welche grösstentheils in Wasser löslich ist.

Die *Massa pancreatica Engesser* besteht aus gepulverter Pancreasdrüse, das *Pancreatinum glycerinatum* aus einem Glycerinauszuge derselben.

Der Werth der im Handel befindlichen Pancreaspräparate bemisst sich nach ihrer fermentirenden Kraft. 1 Thl. guten Pancreatins gelöst in 250 Thln. Wasser soll bei 35 bis 40° C. 30 bis 35 Thle. coagulirten, in linsengrosse Stücke zerschnittenen Eiweisses lösen und einen aus 6 bis 8 Thln. Stärke und 250 Thln. Wasser bereiteten Kleister in eine leicht filtrirbare, glycosereiche Flüssigkeit verwandeln. Obige Mischungen sind durch zeitweiligen Zusatz von etwas Natriumbicarbonatlösung stets neutral zu halten.

Als Ptyalin bezeichnet man das Ferment des Speichels, welches die Fähigkeit besitzt Stärke in Maltose zu verwandeln. Man erhält es, wenn man frischen gemischten Speichel mit Phosphorsäure stark ansäuert, die Mischung mit Kalkwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und den aus Calciumphosphat, den mechanisch niedergerissenen Eiweisskörpern und dem Ptyalin bestehenden Niederschlag mit Wasser auszieht. Aus dieser wässerigen Lösung scheidet Alkohol das Ptyalin in zarten, weissen Flocken ab.

Peptone.

Peptone werden die wasserlöslichen Producte genannt, in welche sämmtliche Eiweisskörper durch die Einwirkung des Magensaftes, der salzsäurehal-

tigen Lösung des Pepsins, des Pancreatins, des Papaïns und vielleicht noch anderer Fermente bei 35 bis 40° C. übergeführt werden. Allem Anscheine nach liefern die verschiedenen Eiweisskörper auch verschiedene, wenn auch in ihren wesentlichsten Eigenschaften übereinstimmende Peptone, wobei jedoch nicht ausser Acht zu lassen ist, dass auch die Eigenschaften und die Zusammensetzung eines und desselben Peptons mehr oder minder verändert werden kann, je nachdem das betreffende Ferment längere oder kürzere Zeit darauf einwirkt. Der Bildung der Peptone aus Eiweisstoffen scheint die Bildung von Acidalbuminen oder Syntoninen (s. S. 1175) vorauszugehen, die dann ihrerseits durch Aufnahme von Wasser, durch Hydratation, allmälig in Peptone verwandelt werden. Als Zwischenglied zwischen den Eiweissstoffen und den Peptonen ist vielleicht die Hemialbumose (s. S. 1172) zu betrachten. In ihrer Zusammensetzung weichen die Peptone nicht wesentlich von der des Eiweissstoffes ab, aus welchem sie gebildet wurden. Sie scheinen eben nur die geeignete Form zu sein, in welcher die an und für sich undiffundirbaren Eiweissstoffe in Folge des Verdauungsprocesses in die circulirenden Säfte des menschlichen oder thierischen Organismus gelangen, um dort unmittelbar wieder in eigentliche Eiweisskörper zurückverwandelt zu werden. Es ist jedoch unentschieden, ob das aus einem bestimmten Eiweissstoffe, z. B. aus dem Albumin oder aus dem Fibrin entstehende Pepton ein chemisches Individuum oder ein Gemisch mehrerer Verbindungen ist.

Die verschiedenen, nach ihrer Abstammung und nach Art des Fermentes als Albumin-, Fibrin-, Caseïn-, Fleischpepton und Pepsin-, Pancreas-, Papaïnpepton unterschiedenen Peptone stimmen darin überein, dass sie in Wasser und in verdünntem Alkohol leicht löslich sind und beim Verdunsten ihrer Lösungen als amorphe, hornartige, hygroskopische Masse zurückbleiben. In Alkohol und in Aether sind sie unlöslich. Aus neutraler wässeriger Lösung werden daher die Peptone durch starken Alkohol in Gestalt von zusammenfliessenden Flocken gefällt, welche jedoch auch nach langer Aufbewahrung unter Alkohol ihre Löslichkeit in Wasser nicht verlieren. Die wässerigen Lösungen diffundiren im Gegensatze zu den Eiweisskörpern leicht durch thierische, schwer durch pflanzliche Membran. Die Peptonlösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, jedoch ist die Ablenkung für Peptone verschiedenen Ursprungs eine verschieden starke. Durch Kochen werden die Peptonlösungen nicht coagulirt; durch mehrstündiges Erhitzen von trocknem Eiweisspepton wird eine Substanz gebildet, welche die Reactionen der Hemialbumose giebt. Durch Neutralsalze der Alkalimetalle werden die Peptone aus ihren Lösungen nicht gefällt, ebensowenig rufen Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure weder in der Kälte, noch in der Wärme eine Fällung hervor. Auch Essigsäure und Ferrocyankalium bewirkt keinen Niederschlag. Metaphosphorsäure, Phosphowolframsäure, Phosphomolybdänsäure (bei Gegenwart von freien Säuren), Gerbsäure, Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydnitrat, Quecksilberjodid-Jodkalium, Goldchlorid, Platinchlorid, Silbernitrat und wenig Ammoniak, Bleiacetat und Ammoniak rufen in Peptonlösung Fällungen hervor. Mit Eisenoxydsalzen geben sie keinen Niederschlag; Bleiessig veranlasst nur eine Trübung. Fügt man zu einer Peptonlösung zunächst Natronlauge und dann tropfenweise unter Umschütteln Kupfersulfatlösung zu, so nimmt die Mischung, ähnlich wie bei den Eiweissstoffen, s. S. 1167, zunächst eine rosa, dann eine violette Farbe an: Biuretreaction —. Die Xanthoproteïnreaction und die Reaction mit Millon'schen Reagens liefern die Peptone schon in der Kälte.

Für den Nachweis der Peptone im Harne ist es erforderlich, dass derselbe frei von Eiweiss (vergl. S. 1170) und von grösseren Mengen von Mucin

ist (durch Essigsäure nicht getrübt wird, s. S. 599). Zur Entfernung des Eiweisses (und gleichzeitig auch des Mucins) versetzt man mindestens 500 ccm des zu prüfenden Harns in einer geräumigen Porcellanschale mit soviel einer Lösung von Natriumacetat und concentrirter Eisenchloridlösung, dass die Flüssigkeit eine dunkelblutrothe Farbe annimmt, fügt hierauf soviel Natronlauge zu, dass nur noch eine sehr schwach saure Reaction verbleibt, kocht dann auf und filtrirt. Das Filtrat darf, mit Essigsäure und Ferrocyankalium versetzt, weder eine weissliche Trübung, noch eine blaue Färbung geben.

Ist der zu prüfende Harn nur mucinhaltig, so versetze man ihn mit soviel Bleiessig, dass ein dichter, flockiger Niederschlag entsteht, und filtrire alsdann.

Um sich überhaupt von der Anwesenheit von Peptonen zu überzeugen, versetze man eine Probe des eiweiss- und mucinfreien Harns mit $1/5$ Vol. Essigsäure und dann mit Phosphowolframsäurelösung, die mit Essigsäure angesäuert ist. Bleibt die Probe auch nach längerem Stehen völlig klar, so ist der Harn peptonfrei; tritt dagegen sofort oder nach 10 Minuten eine milchige Trübung ein, so kann der Harn Pepton enthalten. In letzterem Falle versetzt man den eiweiss- und mucinfreien Harn (etwa 500 ccm) mit $1/10$ Volum concentrirter Salzsäure, fügt alsdann soviel von einer sauren Lösung von Phosphowolframsäure*) zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht und filtrirt sofort die entstandene Fällung ab. Der Niederschlag wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure (von 3 bis 5 Proc. H^2SO^4) ausgewaschen, noch feucht mit überschüssigem, festem Barythydrat innig verrieben, mit wenig Wasser bei gelinder Wärme digerirt, bis die anfängliche Grünfärbung in ein reines Gelb übergegangen ist, und die Mischung schliesslich filtrirt. Das Filtrat dient alsdann zur Anstellung der Biuretreaction. Zu diesem Zwecke kann man entweder den überschüssigen Baryt erst mit Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses ausfällen, das Filtrat einengen und dann mit Natronlauge und Kupfersulfatlösung prüfen (vergl. oben), oder, was kürzer ist, man fügt zu dem barythaltigen Filtrate direct einige Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung, filtrirt nach dem Umschütteln und betrachtet das Filtrat in 4 bis 5 cm dicker Schicht. Rosenrothe oder violette Färbung zeigt die Gegenwart von Pepton an.

Das aus Fleisch, Eiweiss und Fibrin bereitete Pepton findet wegen seiner leichten Verdaulichkeit als Nahrungsmittel für Kranke, sowie zu Klystiren Verwendung.

Peptonum carneum. Um Pepton aus Fleisch darzustellen, verwandele man 1000 Thle. fett- und knochenfreien Muskelfleisches (vom Rinde) durch Zerhacken in eine möglichst feine, gleichartige Masse, füge 2000 Thle. Wasser, 30 Thle. Salzsäure von 25 Proc. und 5 Thle. officinellen Pepsins zu, und überlasse die Mischung bei 35 bis 40° C. so lange sich selbst (zwei bis drei Tage), bis die Muskelfaser gelöst ist. Die colirte Flüssigkeit wird hierauf genau mit Natriumcarbonatlösung neutralisirt, eine kurze Zeit auf 100° C. erhitzt, nach dem Absetzen abermals colirt oder nach Zusatz von etwas Alkohol filtrirt und die klare Flüssigkeit bei mässiger Wärme bis zum Syrup eingeengt.

Das im Handel befindliche Sanders'sche Pepton soll in ähnlicher Weise aus Ochsenfleisch, durch künstliche Verdauung mittelst Ochsenpankreas, dargestellt werden.

---

*) Die Phosphowolframsäurelösung wird bereitet, indem man zu einer kochenden, wässerigen Lösung von käuflichem wolframsaurem Natrium Phosphorsäure bis zum Auftreten der sauren Reaction setzt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Essigsäure, bezüglich Salzsäure stark sauer macht und nach 24 stündigem Stehen filtrirt.

Peptonum carnatum, Fibrinpepton mit Fleischextract. Zur Darstellung von Fibrinpepton bringe man 100 Thle. frischen, gewaschenen Blutfibrins mit 500 Thln. Wasser, 10 Thln. Salzsäure von 25 Proc. und 0,5 Thln. officinellen Pepsins zusammen, überlasse die Mischung bei 35 bis 40° C. unter öfterem Umrühren so lange sich selbst, bis alles Fibrin gelöst ist, und behandle alsdann die resultirende Flüssigkeit wie unter *Peptonum carneum* erörtert ist. Dem auf diese Weise gewonnenen, zur Syrupsconsistenz eingedampften Pepton wird gewöhnlich ein Zusatz von 5 Proc. Fleischextract gemacht. In ähnlicher Weise kann auch aus gekochtem und genügend zerkleinertem Hühnereiweiss ein Eiweisspepton, *Albumen peptonatum,* bereitet werden.

Um die nach den vorstehenden Angaben bereiteten Peptone von dem beigemengten Chlornatrium zu befreien, bringe man die neutrale, klare Flüssigkeit auf einen oder mehrere mit Pergamentpapier bespannte Dialysatoren und wechsle die Aussenflüssigkeit so lange mehrmals täglich, bis kein Chlornatrium mehr darin nachzuweisen ist. Die durch Diffusion verloren gehende Menge Pepton ist nur eine sehr geringe. Zur weiteren Reinigung kann man alsdann die chlornatriumfreie Peptonlösung bei mässiger Wärme concentriren, die Flüssigkeit mit viel starkem Alkohol fällen, das ausgeschiedene Pepton mit Alkohol und Aether waschen, es hierauf von Neuem in wenig Wasser lösen und die Lösung bei niedriger Temperatur verdunsten (*Peptonum siccum*).

Das *Peptonum ferratum,* Eisenpepton, scheint ein Gemenge zu sein aus Fleisch- oder Fibrinpepton mit einem löslichen, möglichst geschmacklosen Eisenoxydsalze (vielleicht Eisencitrat). Das *Peptonum hydrargyratum,* Quecksilberpepton, dessen Lösung zu subcutanen Injectionen empfohlen ist, wird dargestellt durch Fällung einer Auflösung von 1 Thl. Quecksilberchlorid in 20 Thln. Wasser mit einer wässerigen Peptonlösung (aus etwa 5 Thln. syrupförmigen Peptons bereitet). Der entstandene Niederschlag ist nach dem Absetzen zu sammeln, nach dem Abtropfen in 50 Thln. Kochsalzlösung von 6 Proc. zu lösen und die Lösung auf 100 Thle. zu verdünnen.

Die von Leube und von Rosenthal arzneilich empfohlene Fleischlösung, *Solutio carnis,* ist als ein ziemlich umständlich bereitetes Gemisch aus Pepton und Fleischextract zu betrachten. Zu dessen Darstellung werden 1000 Thle. fein zerhackten, fettfreien Muskelfleisches (vom Rinde) mit 1000 Thln. Wasser und 20 Thln. Salzsäure von 25 Proc. in ein Porcellangefäss gethan, dieses in einen Papin'schen Topf gestellt und die Mischung 10 bis 15 Stunden gekocht. Hierauf wird die Masse in einem Mörser zu einer Emulsion verrieben, dann von Neuem 15 bis 20 Stunden in einem Papin'schen Topfe gekocht endlich mit Natriumcarbonat neutralisirt und zum Breie eingedampft.

Blut.

Das Blut, so lange es in dem Gefässsysteme der Wirbelthiere circulirt, besteht aus einer klaren Flüssigkeit, dem Blutplasma, und zahlreichen, darin suspendirten, nur unter dem Mikroskope erkennbaren, scheibenförmigen Gebilden, den rothen und den weissen Blutkörperchen. In diesem Zustande bildet es eine rothe, undurchsichtige, alkalisch reagirende Flüssigkeit von 1,045 bis 1,075 specif. Gewicht, deren Menge beim Menschen etwa $^1/_{13}$, bei Neugeborenen nur etwa $^1/_{19}$ vom gesammten Körpergewichte beträgt. Die normalen Hauptbestandtheile des Blutes sind Wasser, Fibrinogen, Fibrinoplast, Serumalbumin und Hämoglobin; in geringer Menge enthält es noch Cholesterin,

Lecithin und Fett, in sehr geringer Menge Kreatin, Kreatinin, Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure und Traubenzucker. Von anorganischen Stoffen kommen in dem Blute vor Chlorkalium und Chlornatrium, Phosphate, Sulfate und Carbonate des Kaliums, Magnesiumphosphat, Eisen, Kieselsäure, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff. Von den Hauptbestandtheilen des Blutes befinden sich das Serumalbumin, die fibrinogene und die fibrinoplastische Substanz in dem Blutplasma in Lösung, das Hämoglobin dagegen bildet den Farbstoff der rothen Blutkörperchen.

Tritt das Blut aus den Blutgefässen des lebenden Organismus aus, so gerinnt es sehr bald, indem sich die fibrinogene und die fibrinoplastische Substanz zu unlöslichem Fibrin (s. S. 1174) vereinigen, welches die Blutkörperchen einschliesst. Rührt man das aus der Ader tretende Blut stark um, so scheidet sich das Fibrin als eine faserige Masse aus, findet dagegen die Gerinnung bei ruhigem Stehen statt, so erstarrt die gesammte Blutmenge zu einer rothen, gelatinösen Masse, dem Blutkuchen, von dem sich erst in dem Maasse, wie das die Blutkörperchen einschliessende Fibrin sich zusammenzieht, allmälig die wässerige Lösung des Serumalbumins, das Blutserum oder Blutwasser, als eine klare, schwach gelbliche, alkalisch reagirende Flüssigkeit abhebt.

Die rothen Blutkörperchen bilden scheibenförmige oder elliptische Gebilde, deren Form und Grösse in dem Blute verschiedener Thiere eine etwas verschiedene ist. Der Durchmesser des grössten Querschnittes der menschlichen Blutkörperchen beträgt im Mittel nur 0,00774 mm. Den geringsten Durchmesser haben die Blutkörperchen von *Moschus javanicus*, den grössten die von *Siren lacertina*. Die weissen Blutkörperchen erscheinen im frisch gelassenen Blute als rundliche, aus mehr oder minder körnigem Protoplasma zusammengesetzte Gebilde. Ihre Anzahl ist im normalen Blute eine viel geringere als die der rothen Blutkörperchen; im Mittel kommt auf 335 rothe Blutkörperchen 1 weisses, jedoch unterliegt dieses Mengenverhältniss je nach der Tageszeit sehr grossen Schwankungen. Im leukämischen Blute ist die Anzahl der weissen Blutkörperchen eine viel grössere als unter normalen Verhältnissen.

Die rothen Blutkörperchen des menschlichen Blutes und des Blutes der meisten Säugethiere bestehen aus einer farblosen, die Form des Körperchen zeigenden Masse, dem sogenannten Stroma, und aus einem eigenthümlichen, das Stroma durchsetzenden, die Farbe des Blutes bedingenden, stark eisenhaltigen, rothen Farbstoffe, dem Hämoglobin oder Hämatokrystallin oder Hämatoglobulin. Das Hämoglobin ist ein krystallisirbarer, zu den Eiweissstoffen in naher Beziehung stehender Körper, dessen eigenthümliches Verhalten die Erkennung und den Nachweis des Blutes ermöglicht. Die Darstellung desselben geschieht nach Rollet am einfachsten, indem man frisches, von Fibrin befreites Blut in einen Platintiegel einträgt, welcher sich in einer Kältemischung befindet, und das zu einem rothen Eisklumpen erstarrte Blut nach etwa $\frac{1}{2}$stündigem Stehen langsam aufthaut. Den Tiegelinhalt giesst man alsdann in dünne Bechergläser, so dass der Boden derselben etwa 15 mm hoch bedeckt ist, und stellt hierauf die Flüssigkeit zur Krystallisation an einen kühlen Ort. Das nach Verlauf von etwa einer Stunde gebildete Sediment von Krystallen wird dann rasch abfiltrirt und durch Pressen zwischen Fliesspapier von der anhaftenden Lauge befreit. Am raschesten krystallisirt das Hämoglobin aus dem Blute von Meerschweinchen, dann das von Eichhörnchen, Katzen und Hunden, schwieriger das vom Menschen. Durch Lösen in Wasser von 40° C., schnelles Filtriren und Abkühlen auf 0°, nach Zusatz von $\frac{1}{4}$ Volum Alkohol, kann das Hämoglobin umkrystallisirt werden.

Das aus dem Blute verschiedener Thiere dargestellte Hämoglobin zeigt

sowohl in der Krystallform, als auch in dem Krystallwassergehalte, in den Löslichkeitsverhältnissen und in der procentischen Zusammensetzung kleine Abweichungen. Meist krystallisirt es in mikroskopischen Formen des rhombischen Systems: Prismen liefert das Pferde-, Hunde-, Katzen- und Fischblut; Tafeln das Gänseblut; Pyramiden und Tetraëder das Meerschwein- und Rattenblut. In hexagonalen Tafeln krystallisirt dagegen das Hämoglobin aus Eichhörnchenblut. Die bei 0^0 über Schwefelsäure getrockneten Krystalle besitzen blutrothe Farbe und liefern ein ziegelrothes, noch 3 bis 4 Proc. Wasser enthaltendes Pulver, welches sich in Wasser meist ziemlich leicht, nicht aber in Alkohol löst. Im Allgemeinen ist die Löslichkeit des Hämoglobins in Wasser eine verschiedene; bei den verschiedenen Thierspecies zeigen sich beträchtliche Unterschiede. In wässeriger Lösung erleidet das Hämoglobin sehr bald eine Zersetzung, ebenso wenn es im feuchten Zustande bei Temperaturen über 0^0 getrocknet wird. Erhitzt man die wässerige Lösung, so scheidet sich schon bei 70^0 C. ein aus coagulirtem Eiweiss und Hämatin (s. unten) bestehender brauner Niederschlag aus. Das Hämoglobin besitzt die charakterische Eigenschaft sich mit Sauerstoff und anderen Gasen zu losen, leicht zersetzbaren Verbindungen zu vereinigen. Diese Verbindungen sind ebenfalls krystallisirbar, jedoch geben sie die betreffenden Gase leicht wieder ab, ohne dadurch die Fähigkeit zu verlieren sich unter geeigneten Bedingungen damit wieder zu vereinigen. Alle krystallisirten Blutfarbstoffe sind als Verbindungen des eigentlichen Hämoglobins mit Sauerstoff, als Oxyhämoglobine, aufzufassen. Wird dem hochroth gefärbten Oxyhämoglobin der Sauerstoff entzogen, z. B. durch gelindes Erwärmen seiner Lösung im Vacuum oder durch Einwirkung von reducirenden Agentien (farblosem Schwefelammonium, weinsaurem Eisenoxydul etc.), so nimmt es in Folge der Reduction zu dem eigentlichen Hämoglobin eine bräunliche Farbe an. Schüttelt man aber das reducirte Hämoglobin wieder mit atmosphärischer Luft, so wird Oxyhämoglobin und damit die ursprüngliche rothe Farbe regenerirt. Die verschiedene Färbung, welche das arterielle und das venöse Blut zeigt, ist nur darauf zurückzuführen, dass ersteres Oxyhämoglobin, letzteres im Wesentlichen reducirtes Hämoglobin enthält.

Wirkt Kohlenoxyd auf Oxyhämoglobin oder auf normales, oxyhämoglobinhaltiges Blut ein, so wird leicht Sauerstoff abgespalten und Kohlenoxyd-Hämoglobin gebildet. Letzteres kann aus defibrinirtem, mit Kohlenoxyd gesättigtem Blute in ähnlicher Weise wie das Oxyhämoglobin aus normalem Blute dargestellt werden. Es bildet mehr bläulich-rothe, in Wasser weniger lösliche Krystalle von geringer Haltbarkeit. Auch mit Stickoxyd, Cyanwasserstoff und Acetylen vereinigt sich das Hämoglobin zu eigenthümlichen Verbindungen.

Lässt man durch eine stark verdünnte, wässerige Lösung des Oxyhämoglobins oder des normalen Blutes Licht hindurchfallen und untersucht letzteres im Spectroskop, so bemerkt man zwei sehr charakteristische, im Gelb und Grün, zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* liegende Absorptionsstreifen (vergl. die der Anleitung zur zoochemischen Analyse von Gorup-Besanez entnommene Spectraltafel). Versetzt man die in einem verschliessbaren Gefässe befindliche, verdünnte Blut- oder Oxyhämoglobinlösung mit etwas farblosem Schwefelammonium oder mit einigen Tropfen einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Weinsäure- und Eisenvitriollösung, oder mit weinsaurem Zinnoxydul oder mit Einfach-Schwefelnatrium, so verschwinden im Spectroskop allmälig jene beiden Absorptionsstreifen und es tritt an Stelle derselben ein breiter, weniger scharf begrenzter Streifen auf, welcher nahezu den hellen Raum einnimmt, der in dem Spectrum der ursprünglichen Lösung zwischen den beiden

Absorptionsstreifen lag *) (s. Spectraltafel, 4, Spectrum des reducirten Hämoglobins). Wird hierauf das derartig behandelte Blut einige Zeit mit atmosphärischer Luft geschüttelt, so zeigen sich im Spectroskope wieder die ursprünglichen beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins. Fügt man zu der nicht zu stark verdünnten Blut- oder Oxyhämoglobinlösung etwas Essigsäure, so verschwinden die beiden Streifen und es tritt an deren Stelle ein scharf begrenzter Absorptionsstreifen im Roth zwischen den Fraunhofer'schen Linien *C* und *D* auf (s. Spectraltafel, 5, Spectrum des Hämatins in saurer Lösung). Durch Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction wird letzterer Streifen etwas mehr nach der Linie *D* zu verschoben (s. Spectraltafel, 6, Spectrum des Hämatins in alkalischer Lösung).

Bei Berührung mit Aetzalkalien und mit Säuren spaltet sich das Oxyhämoglobin in Hämatin und in Alkalialbuminat, bezüglich Acidalbumin; gleichzeitig treten, vielleicht als secundäre Zersetzungsproducte, sehr geringe Mengen von Ameisensäure und Buttersäure auf. Das Hämatin: $C^{34}H^{34}N^{4}FeO^{5}$(?), ist ein rothbraunes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst. Die alkalische Hämatinlösung (auch verdünnte, mit Aetzalkali versetzte Blutlösung) ist dichroitisch: im auffallenden Lichte erscheint sie braunroth, im durchfallenden, in dicker Schicht granatroth, in dünner Schicht grünlich. Das salzsaure Hämatin oder das Hämin bildet höchst charakteristische, mikroskopische, wohl ausgebildete, dunkelrothe, rhombische Krystalle, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. Dieselben werden erhalten, wenn man Hämoglobin oder Blut

---

*) Kohlenoxydhaltiges Blut (Kohlenoxydhämoglobin) erleidet durch Reductionsmittel keine derartige Veränderung (vergl. I., anorgan. Thl., S. 340 und 341). Der auf dieser Eigenschaft beruhende qualitative Nachweis des Kohlenoxyds in der Luft kann wesentlich dadurch verschärft werden, dass man von der zu prüfenden Luft 10 bis 20 Liter mittelst eines Aspirators durch einen Liebig'schen Kugelapparat, welcher verdünntes Blut (etwa 1 : 10) enthält, leitet, und letzteres dann spectroskopisch untersucht. Eine exacte quantitative Bestimmungsmethode des Kohlenoxyds in der Luft fehlt bisher. Um dasselbe in der Luft annähernd quantitativ zu bestimmen, saugt man nach J. v. Fodor 10 bis 20 Liter Luft durch verdünntes Blut (1 : 10), welches sich in zwei oder drei mit einander verbundenen Liebig'schen Kugelapparaten befindet, bringt dasselbe alsdann in einen kleinen Kolben, durch dessen doppelt durchbohrten Stopfen zwei Glasröhren gehen, von denen die eine, zur Einleitung von Luft dienende, bis auf den Boden des Kolbens, die andere nur durch den Stopfen hindurch reicht. Der Kolben nebst Inhalt wird hierauf $^1/_2$ bis 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und während dieser Zeit unter häufigem Umschütteln ein langsamer Luftstrom durch das Blut geleitet. Das entweichende Gas ist zunächst durch einen Kugelapparat mit Bleiacetatlösung und dann durch zwei Kugelapparate mit verdünnter, neutraler Palladiumchlorürlösung zu leiten. Letztere Lösung wird erhalten, indem man das käufliche Salz in Salzsäure löst, die Lösung eindampft, den Rückstand unter wiederholter Befeuchtung mit Wasser bei gelinder Wärme trocknet und endlich mit Wasser extrahirt. Das durch das Kohlenoxyd ausgeschiedene Palladium ist zu sammeln, auszuwaschen, zu glühen und zu wägen. 106,6 Thle. Pd entsprechen 28 Thln. CO. Nach J. v. Fodor lässt sich die Menge des reducirten Palladiums auch maassanalytisch mittelst Jodkaliumlösung (1,486 g KJ zu 1000 ccm) bestimmen. Zu diesem Zwecke löst man das ausgewaschene Palladium in Königswasser, erwärmt die verdünnte saure Lösung im Wasserbade und lässt soviel Jodkaliumlösung zufliessen, bis keine Abscheidung von Palladiumjodür mehr zu bemerken ist. Jeder Cubikcentimeter verbrauchter Jodkaliumlösung entspricht 0,1 ccm Kohlenoxyd. Nach Gruber wirkt ein Gehalt von 0,06 bis 0,07 Proc. Kohlenoxyd in der Luft bereits schädlich, 0,4 bis 0,5 Proc. schon tödtlich auf Thiere ein.

mit concentrirter Essigsäure unter Zusatz von etwas Kochsalz erwärmt und die Lösung eindunsten lässt. Da diese Krystalle, welche auch als Teichmann'sche Blutkrystalle bezeichnet werden, sich noch aus Spuren frischen oder alten Blutes erzeugen lassen, so sind sie für die Erkennung des Blutes und für den Nachweis desselben in gerichtlichen Fällen (siehe dort) von grösster Wichtigkeit.

Als Hämatoidin wird ein in rhombischen Krystallen auftretendes Zersetzungsproduct des Hämoglobins bezeichnet, welches sich innerhalb des thierischen Organismus da bildet, wo Blut aus den Gefässen in das umgebende Gewebe eintritt.

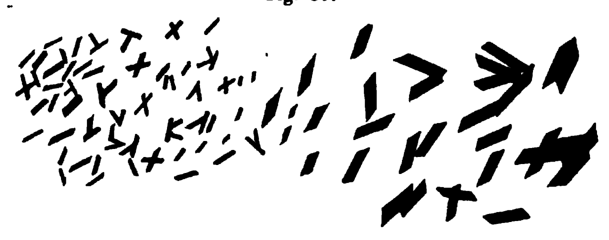
Methämoglobin ist ein im Blut und im Harn zuweilen vorkommender, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung) auf Hämoglobin entstehender Farbstoff genannt worden, der sich vom Hämoglobin vorzugsweise durch seine optischen Eigenschaften, vom Oxyhämoglobin durch seine Fällbarkeit durch Bleiessig und durch Bleiacetat in neutraler Lösung unterscheidet. Bei der Fäulniss verwandelt sich das Methämoglobin in sauerstofffreies Hämoglobin und dieses dann bei Luftzutritt in Oxyhämoglobin. In neutraler Lösung zeigt das Methämoglobin ein Spectrum, welches identisch ist mit dem des Hämatins in saurer Lösung (s. 5. der Spectraltafel). Fügt man zur Methämoglobinlösung farbloses Schwefelammonium zu, so tritt zunächst auf sehr kurze Zeit das Spectrum des Oxyhämoglobins (s. 3. der Spectraltafel), bald darauf aber das des reducirten Hämoglobins (s. 4. der Spectraltafel) auf.

Die Erkennung von Flecken als Blutflecken ist je nach dem Alter derselben und je nach dem Gegenstande, auf welchem dieselben sich befinden, eine mehr oder minder schwierige Aufgabe. Um derartige, schon durch ihr Aeusseres mehr oder minder verdächtige Flecken auf Kleidungsstücken etc. als Blutflecken zu kennzeichnen, bemüht man sich, in Anbetracht der geringen Menge von Untersuchungsmaterial, welche gewöhnlich in gerichtlichen Fällen nur zur Verfügung steht, in erster Linie stets die Häminkrystalle, zu deren Erzeugung bei genügender Sorgfalt schon die kleinste Menge Blutsubstanz hinreicht, darzustellen. Zu diesem Zwecke schneidet man aus Zeug die fraglichen Flecken heraus oder schabt sie sorgfältig ab, falls sie sich auf Holz, Stein oder Eisen befinden. Bringt man alsdann das mit Blut befleckte Zeugstückchen oder die abgeschabte, bluthaltige Masse in wenig kaltes Wasser, so weicht das Blut allmälig auf und geht das Hämoglobin mit röthlicher oder bräunlicher Farbe in Lösung. Den auf diese Weise erhaltenen, von Fasern etc. möglichst freien Auszug lässt man allmälig, Tropfen für Tropfen, auf einem Objectgläschen bei sehr mässiger Wärme eintrocknen, bringt auf den Rückstand ein winziges Körnchen Kochsalz, legt ein Deckglas derartig darüber, dass es nach der einen Seite etwas klafft und lässt dann mittelst eines Glasstabes einen Tropfen concentrirter Essigsäure zufliessen. Hat sich letzterer durch Capillarität zwischen Object- und Deckglas hineingezogen, so lasse man die Essigsäure zunächst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, erhitze dann die Masse über einer sehr kleinen Flamme, so dass die Blutsubstanz gelöst wird, und lasse dann auf einem schwach erwärmten Wasserbade allmälig verdunsten. Von Zeit zu Zeit untersucht man dann die Masse mittelst des Mikroskops bei etwa 300facher Vergrösserung, um sich von der etwaigen Bildung der charakteristischen Häminkrystalle zu überzeugen. Sollten diese Krystalle nicht sogleich auftreten, so füge man wiederholt einen Tropfen Essigsäure zu und erwärme und verdunste von Neuem. War in den derartig geprüften Flecken, wenn auch nur in sehr geringer Menge Blutsubstanz vorhanden, so werden die charakteristischen Häminkrystalle sicher zum Vorschein kommen. Um sich entsprechende Uebung in

der Erzeugung von Häminkrystallen anzueignen, führe man, ehe man zur Prüfung des fraglichen Blutfleckens schreitet, die gleichen Operationen mit einem selbst hergestellten Blutflecken aus.

Wie bereits erwähnt, sind diese Krystalle für Blut im hohen Maasse charakteristisch, so dass man, falls deren Darstellung gelang, den fraglichen Fleck mit der grössten Bestimmtheit als einen Blutfleck ansprechen kann. Kein anderer Körper liefert unter den angegebenen Bedingungen Krystalle von der Form (s. Fig. 85), Farbe und Unlöslichkeit der Häminkrystalle. Die Darstellung der

Fig. 85.



Häminkrystalle (300 fache Vergrösserung).

Häminkrystalle gelingt nicht, wenn der Blutfleck mit Stoffen in Berührung war, die mit dem Hämoglobin in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen oder die dasselbe zersetzen, wie z. B. faulende organische Stoffe. Das Alter der betreffenden Flecken ist nur von geringem Einflusse auf die Erzeugung jener Krystalle.

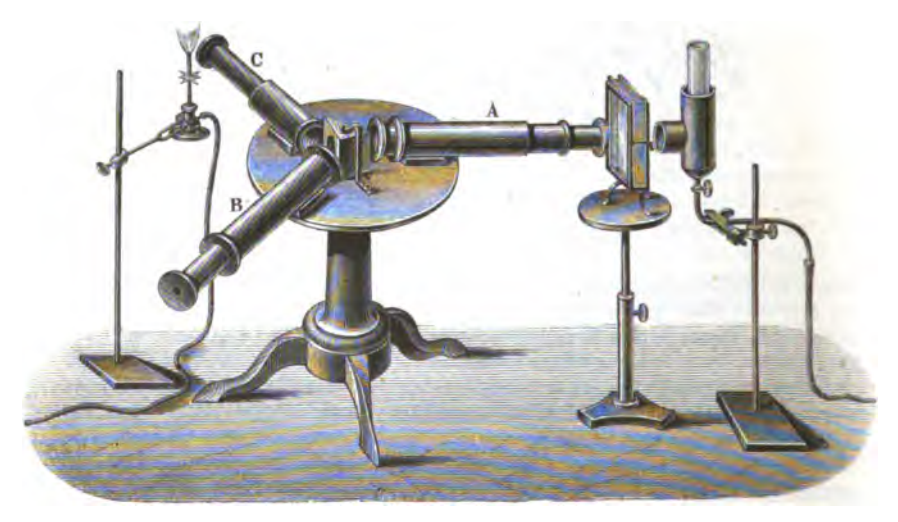
Sind die Häminkrystalle erhalten worden, so kann das Vorhandensein von Blut noch durch folgende Reactionen bestätigt werden:

Der zu untersuchende Flecken wird entweder mit Hülfe von Wasser, oder wenn er sehr alt ist und die Anwesenheit von Eisensalzen nicht ausgeschlossen erscheint, mit verdünntem Aetzalkali, welches jedoch vollkommen frei von Stickstoffsäuren sein muss, ausgezogen, der Auszug in letzterem Falle mit Essigsäure schwach übersättigt, und alsdann mit ein wenig alkoholischer, bräunlich-gelb gefärbter, frisch bereiteter Guajaktinctur vermischt. Tritt nach Verlauf von einiger Zeit keine Blaufärbung ein, so fügt man etwas ozonisirtes Terpentinöl (Terpentinöl, welches längere Zeit in einem Glase mit nicht absolut dicht schliessendem Glasstopfen aufbewahrt ist) zu, wodurch bei Anwesenheit von Blut nach dem Schütteln entweder sofort oder bei sehr grosser Verdünnung nach kurzer Zeit eine mehr oder minder intensive Blaufärbung auftritt. Es beruht diese Reaction auf dem eigenthümlichen Verhalten des Hämoglobins zu den sogenannten Ozonträgern, denen es das Ozon leicht entzieht, um es jedoch ebenso leicht wieder an andere Körper, bei obiger Reaction an das Guajakharz, abzugeben. Da jedoch auch andere Körper ohne Terpentinölzusatz im Stande sind, oxydirend und dadurch blaufärbend auf Guajakharz einzuwirken, wie z. B. Eisensalze, Salze von Stickstoffsäuren, Schleim, Speichel etc., so darf obige Reaction nicht ohne Vorsicht und nur in obiger Art zum Nachweise des Blutes verwendet werden.

Ist die Menge der zur Verfügung stehenden Flecken eine etwas grössere, so kann man frische Blutflecken auch spectroskopisch, durch das Vorhandensein des Hämoglobins, erkennen. Zu diesem Zwecke behandelt man dieselben mit kaltem Wasser, bringt den filtrirten Auszug in ein Gefäss mit planparallelen Wänden, deren Abstand etwa 1 cm beträgt (Hämatinometer von Hoppe-Seyler), stellt letzteres vor den Spalt des Spectralapparates, beleuchtet die Lösung durch eine Gas- oder Petroleumlampe (s. Fig. 86) und beobachtet alsdann das in dem

Apparate hervorgerufene Spectrum. Statt des Hämatinometers kann man auch ein einfaches Parfümgläschen mit planparallelen Wänden benutzen. Ist in der zu prüfenden Flüssigkeit Blut enthalten, so erscheinen bei genügend dicker Flüssigkeitsschicht die beiden, für das Oxyhämoglobin charakteristischen Absorptionsstreifen (s. 2. der Spectraltafel). Aus letzterem Spectrum lässt sich dann leicht durch Reduction das Spectrum des reducirten Hämoglobins und aus diesem wieder das des Oxyhämoglobins erzeugen (vergl. S. 1188). Es ist bisher keine rothe Flüssigkeit bekannt, welche bei Entziehung und Wiederzufuhr von

Fig. 86.



Sauerstoff im Spectroskope die Erscheinungen darbietet, wie das Blut. Aehnliche Absorptionsstreifen wie das Oxyhämoglobin liefert z. B. alkalische Carminlösung, wie das reducirte Hämoglobin, heisse, alkalische Indigcarminlösung; in beiden Fällen ist jedoch eine Entziehung oder Zufuhr von Sauerstoff ohne Einfluss auf die Lage der Streifen.

Die direkte mikroskopische Untersuchung der Blutflecke, d. h. der Versuch des Nachweises der Blutkörperchen, ist nur in sehr seltenen Fällen von Erfolg begleitet. Das Gleiche gilt von der Entscheidung der Frage, ob das gefundene Blut vom Menschen oder vom Thiere herrührt. Da Letzteres nur durch einen Vergleich der Grösse der Blutkörperchen zu ermöglichen ist, so wird der Chemiker diese Aufgabe wohl stets ablehnen. Gänzlich werthlos sind die früher gebräuchlichen Untersuchungsmethoden, welche darauf basirten, dass das Blut einen eisenhaltigen Farbstoff und lösliche Eiweisskörper enthält.

Nachweis von Blut im Harn. Die Anwesenheit von Blut im Harn ergiebt sich zunächst durch die mehr oder minder ausgesprochene blutrothe Farbe und durch das Vorhandensein von Eiweiss. Erhitzt man derartigen Harn zum Kochen und fügt etwas Salpetersäure zu, so erscheint das coagulirte Eiweiss nicht weiss, sondern mehr oder minder braun gefärbt. Kocht man ferner bluthaltigen Harn nach Zusatz von Natronlauge auf, so erscheinen die ausgeschiedenen Erdphosphate in Folge einer Beimengung von Hämatin blutroth gefärbt. Zum weiteren Nachweise von Blut im Harn kann ferner das Verhalten desselben

im Spectroskope, sowie die Häminprobe dienen. Zu letzterem Zwecke macht man 50 bis 100 ccm des zu prüfenden Harns mit Ammoniak schwach alkalisch, fügt dann Gerbsäurelösung und schliesslich Essigsäurelösung bis zur sauren Reaction zu. Der entstandene, braun gefärbte Niederschlag wird hierauf gesammelt, auf Objectgläschen getrocknet und dann zur Häminprobe (s. oben) verwendet.

Der Nachweis von Methämoglobin, welches in jedem frischen, bluthaltigen Harne enthalten ist, kann nur durch das Spectroskop geführt werden (vergl. S. 1190).

Milch.
(Kuhmilch.)

Die Milch bildet im normalen Zustande eine undurchsichtige, weisse, wohl auch etwas gelbliche Flüssigkeit von angenehm süsslichem Geschmacke und eigenartigem Geruche. Ihre Reaction ist in Folge der darin enthaltenen Alkaliphosphate eine amphotere, d. h. sie röthet empfindliches blaues, und bläut gleichzeitig empfindliches rothes Lackmuspapier. Das specif. Gewicht derselben schwankt bei 15° C. zwischen 1,029 bis 1,033, im Mittel beträgt es 1,0317. Sie verdankt ihre Entstehung dem Blute, und zwar derartig, dass die Bestandtheile desselben zunächst zum Aufbau der Milchdrüsenzellen dienen, die dann ihrerseits unter fettiger Degeneration zerfallen und dadurch die Milch bilden. Die wesentlichen Bestandtheile der Milch sind Wasser, Fett, Caseïn, Serumalbumin, Milchzucker und anorganische Salze. In geringer Menge enthält sie Lactoproteïn, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure, vielleicht auch Spuren von Harnstoff und anderen stickstoffhaltigen Körpern (Lactochrom, Galactin). Das Mengenverhältniss der Einzelbestandtheile ist kein constantes, es wird in gewissem Grade beeinflusst von der Individualität, dem Alter, der Haltung und Fütterung des Thieres, sowie von der Dauer der Lactation. Bildet die Handelswaare ein Gemisch der Milch mehrerer Kühe, wie es gewöhnlich der Fall zu sein pflegt, so gleichen sich die kleinen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung meist aus. Nachstehende Zahlen mögen die mittlere und die Grenzzusammensetzung der normalen Kuhmilch illustriren:

					Im Mittel	
Wasser	83,65	bis	90,0	Proc.	87,25	Proc.
Fett	2,80	„	4,5	„	3,50	„
Caseïn	3,0	„	5,0	„	3,50	„
Serumalbumin	0,3	„	0,6	„	0,40	„
Milchzucker	3,0	„	5,5	„	4,60	„
Asche	0,6	„	0,8	„	0,75	„
Trockensubstanz	10,0	„	16,35	„	12,75	„

Von diesen Bestandtheilen finden sich das Caseïn, das Serumalbumin, der Milchzucker und die Aschenbestandtheile in der Milch im gelösten Zustande, während das Fett in Gestalt von mikroskopisch kleinen Tröpfchen, deren Durchmesser zwischen 0,0016 und 0,01 mm schwankt, darin emulsionsartig suspendirt ist. Unter dem Mikroskope erscheint daher die Milch als ein klares Liquidum, in welchem zahllose, stark lichtbrechende, klare Kügelchen von ungleicher Grösse sich befinden. Die Meinungen über den Bau der Fettkügelchen sind getheilt. Während von der einen Seite behauptet wird, dass die Milchkügelchen

von einer sehr feinen, unsichtbaren Membran eingeschlossen sind, wird letzteres von der anderen Seite in Abrede gestellt. Für erstere Ansicht scheint der Umstand zu sprechen, dass man der Milch durch Schütteln mit Aether das Fett nicht entziehen kann, für letztere dagegen, dass die Fettentziehung eine vollständige ist, wenn man dem Aether $^1/_4$ Volum Alkohol zusetzt.

In Anbetracht des Umstandes, dass die Milch, eines der wichtigsten Nahrungsmittel des Menschen, sehr häufig den Gegenstand von Fälschungen bildet, soll in Nachstehendem sowohl die chemische Analyse derselben, als auch deren Prüfung und Werthschätzung, unter Berücksichtigung der Bedürfnisse der Marktcontrole, in gedrängter Kürze einer Besprechung unterworfen werden.

a. Bestimmung der Einzelbestandtheile der Milch.

Soll die Analyse der Milch auch wirklich die Zusammensetzung derselben ergeben, so ist schon auf die Probenahme derselben Werth zu legen. Handelt es sich nur um ein Quantum Milch, welches zur Untersuchung übergeben wird, so hat man dasselbe, ehe man die zur Analyse verwendeten Proben davon nimmt, durch tüchtiges Schütteln sorgfältigst zu mischen. Soll die Milch untersucht werden, welche von einer Kuh während eines ganzen Tages producirt wird, so sind Proben der zu den verschiedenen Tageszeiten gewonnenen Milchmengen mit einander in dem Verhältnisse zu mischen, in welchem die einzelnen Milcherträge zu den verschiedenen Tageszeiten zu einander standen.

1. **Trockensubstanz.** Um den Trockensubstanzgehalt der Milch, d. h. die Summe der in derselben enthaltenen nicht flüchtigen Bestandtheile mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen, fülle man ein Liebig'sches Trockenröhrchen (Fig. 87) etwa zu $^1/_3$ mit ausgeglühtem und im Exsiccator erkalteten Seesand an, wäge alsdann den Apparat mit Inhalt genau, lasse hierauf etwa 5 ccm einer Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Milch durch den weiteren Schenkel des Röhrchens auf den Sand fliessen, wäge abermals und trockne endlich die Masse im Wasser- oder Luftbade bei 100° C. in einem Strome trocknen Wasserstoffgases, welchen man durch den engeren Schenkel des Trockenröhrchens hindurchleitet, vollkommen aus. Nach dem Erkalten der eingetrockneten Masse in einem trocknen Luftstrome werde das Trockenröhrchen gewogen, die Operationen zur Erzielung eines constanten Gewichts wiederholt und schliesslich aus der Gewichtszunahme des Röhrchens, unter Berücksichtigung der angewendeten Milchmenge, der Trockensubstanzgehalt berechnet.

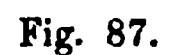
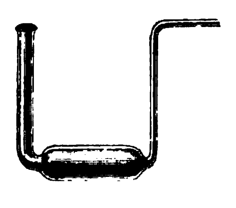


Fig. 87.



In einfacherer und doch für die Praxis genügend genauer Weise lässt sich der Trockensubstanzgehalt der Milch auch in der Weise bestimmen, dass man in einem flachen, gewogenen Tiegel 1 bis 1,5 g Milch im Wasserbade eindampft und den Rückstand dann bei 100° C. bis zum constanten Gewichte trocknet, oder dass man in ein dünnwandiges Glasschälchen, sogenanntes Hofmeister'sches Schälchen, etwa 10 g ausgeglühten, im Exsiccator erkalteten Seesandes bringt, Schälchen nebst Inhalt wägt, hierauf soviel Milch hineinschüttelt, als der Sand aufzusaugen vermag, abermals wägt und die Mischung zunächst im Wasserbade, dann im Luftbade bei 100° C. bis zum constanten Gewichte trocknet.

2. Caseïn. Zur Bestimmung des Caseïns verdünne man 20 bis 25 g einer Durchschnittsprobe der zu prüfenden Milch mit der 10 bis 15 fachen Menge Wasser, füge dann in der Kälte tropfenweise Essigsäure zu, bis sich das Caseïn als flockiger Niederschlag abscheidet, und leite hierauf noch $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde lang einen Strom von Kohlensäureanhydrid durch die Flüssigkeit. Das abgeschiedene Caseïn + Fett werde sodann auf einem gewogenen Filter gesammelt, zunächst mit Wasser, hierauf mit absolutem Alkohol und endlich mit Aether so lange ausgewaschen, bis bei der Verdunstung des Filtrats kein Rückstand mehr verbleibt, und schliesslich bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Vollständiger als durch Auswaschen mit Aether, lässt sich das Fett entfernen, wenn man das mit Wasser und Alkohol gewaschene Caseïn in einem Kölbchen mit Aether digerirt und es alsdann auf das ursprüngliche Filter zurückbringt, oder wenn man Filter nebst Inhalt nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol im Soxhlet'schen Fettextractionsapparate (s. unten) mit Aether auszieht.

3. Serumalbumin. Das in der Milch enthaltene Serumalbumin befindet sich in dem Filtrate des nach obigen Angaben kalt abgeschiedenen Caseïns. Um es zu bestimmen, wird das Filtrat aufgekocht und das abgeschiedene Coagulum ebenso wie das Caseïn zur Wägung gebracht.

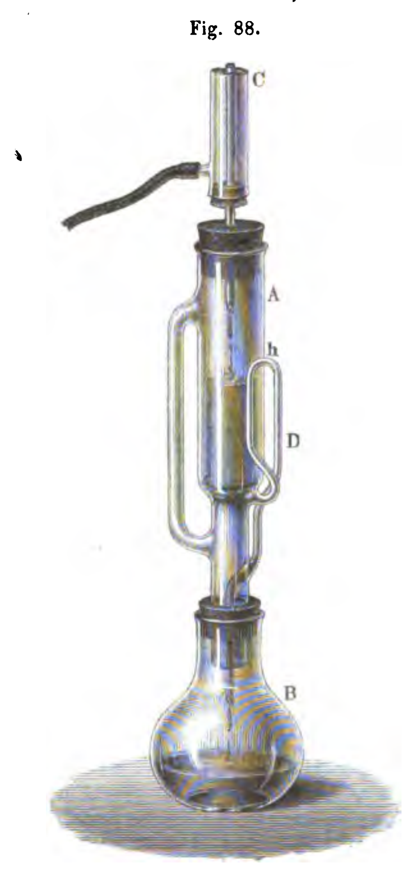
4. Gesammtmenge der Albuminate. Durch Essigsäure, selbst unter Anwendung von Wärme, wird ein kleiner Theil der in der Milch enthaltenen Eiweisskörper, das sogenannte Lactoproteïn, nicht gefällt. Handelt es sich daher um eine Bestimmung der Gesammtmenge der Albuminate, so ist diesem Umstande dadurch Rechnung zu tragen, dass man die in der Milch enthaltenen Eiweisskörper nicht durch Essigsäure, sondern durch frisch gefälltes Kupferhydroxyd abscheidet. Zu diesem Zwecke fügt man nach Ritthausen zu 10 ccm Milch, die auf 200 ccm verdünnt sind, zunächst 5 ccm Kupfersulfatlösung (63,5 g Kupfersulfat zu 1000 ccm Lösung), hierauf einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung und alsdann unter Umschwenken tropfenweise so viel Aetzkalilösung (50 g Kalihydrat in 1000 ccm Wasser) zu, dass die Mischung neutral oder doch nur noch sehr schwach sauer reagirt, mithin die vorübergehend durch die Anwesenheit des Phenolphtaleïns eintretende Rothfärbung eben noch wieder verschwindet. In keinem Falle darf die Flüssigkeit alkalisch reagiren, da beim geringsten Alkaliüberschusse ein Theil des ausgeschiedenen Caseïnkupfers wieder in Lösung geht und die Flüssigkeit trübe bleibt, während im entgegengesetzten Falle rasches Absetzen des Niederschlags und vollständige Klärung erfolgt. Ist letztere Erscheinung eingetreten, so filtrirt man den Niederschlag durch ein gewogenes Filter von der völlig klaren und farblosen Flüssigkeit ab, wäscht ihn zunächst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und endlich zur vollständigen Entfernung des mit niedergerissenen Fetts mit Aether (vergl. Caseïnbestimmung). Der auf diese Weise resultirende Niederschlag, welcher die Gesammtmenge der Proteïnsubstanzen gebunden an Kupferoxyd enthält, wird hierauf bei 125° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet, nach dem Erkalten gewogen, dann vorsichtig bei Luftzutritt bis zur vollständigen Verbrennung der Proteïnsubstanzen geglüht und das Gewicht des zurückbleibenden, kohlefreien Kupferoxyds von dem des Proteïn-Kupferoxyds abgezogen. Die Differenz beider Gewichte entspricht der Menge von Proteïnstoffen, welche in 10 ccm der angewendeten Milch enthalten war. Um die 10 ccm Milch in Gramme umzurechnen, nimmt man als durchschnittliches specifisches Gewicht derselben 1,03 an, setzt also 10 ccm Milch = 10,3 g.

5. Stickstoff. Um den Stickstoffgehalt der Milch zu ermitteln, dampft man 20 g davon unter Zusatz von etwas ausgeglühtem Seesand in einem sehr

dünnwandigen Glasschälchen (Hofmeister'schen Glasschälchen) im Wasserbade zur Trockne ein, zerdrückt das Glasschälchen sammt Inhalt in einem Mörser, mischt es mit Natronkalk und bestimmt den Stickstoff nach der Methode von Will und Varrentrapp (s. S. 11).

6. Fettgehalt. Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch dient gewöhnlich die nach 1. erhaltene Trockensubstanz, und zwar ermittelt man das vorhandene Fett aus dem ohne Sandzusatz im Tiegel erhaltenen Verdampfungsrückstande auf indirectem, aus dem mit Sandzusatz gewogenen auf directem Wege. Zu diesem Zwecke übergiesst man den bis zum constanten Gewichte bei 100° C. getrockneten und genau gewogenen Verdampfungsrückstand von 1 bis 1,5 g Milch mit soviel Petroleumäther (Siedep. 40 bis 50° C.), dass der Tiegel zur Hälfte damit angefüllt ist, und erwärmt alsdann den Tiegel nebst Inhalt, mit aufgelegtem Uhrglase, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde bis nahe zum Sieden des Petroleumäthers. Hierauf giesst man den Petroleumäther vorsichtig von dem fest sitzenden Rückstande ab, füllt den Tiegel von Neuem zur Hälfte mit Petroleumäther und wiederholt die Extraction in derselben Weise noch 2 bis 3 mal. Schliesslich wird der Tiegel sorgfältig abgewischt, um das etwa an der äusseren Oberfläche sitzende Fett zu entfernen, hierauf der Inhalt bei 100° C. abermals bis zum constanten Gewichte getrocknet und gewogen. Der Fettgehalt ergiebt sich aus der Differenz zwischen der ersten und der letzten Wägung.

Fig. 88.

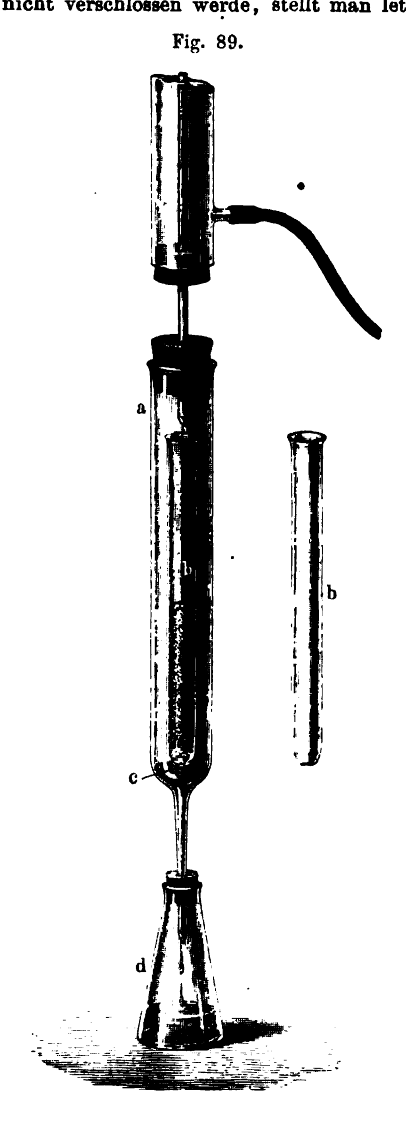


Um den Fettgehalt der Milch durch directe Wägung zu ermitteln, extrahirt man die mit Sand eingedampfte Milch in einem geeigneten Extractionsapparate mit Aether, verdunstet dann das Lösungsmittel und wägt das zurückbleibende Fett. Von den Extractionsapparaten, welche hierzu Verwendung finden, ist der von Soxhlet construirte (Fig. 88)*) der zweckentsprechendste. Die mit Sand eingedampfte (vergl. oben 1.) und hierauf mit sammt dem Hofmeister'schen Schälchen zerriebene Milch wird in eine cylindrische Hülse von Filtrirpapier gefüllt, welche folgendermaassen angefertigt wird: Man rollt um einen cylindrischen Holzkern, dessen Durchmesser etwa 4 mm geringer ist als die Weite des Extractionscylinders *A*, ein Stück Filtrirpapier zweimal herum, lässt dasselbe an der ebenen Basis des Holzcylinders etwa 15 mm über den Rand des Holzstückes überstehen, bricht diesen überstehenden Theil derartig um, wie man ein Paquet schliesst und ebnet, den

*) Der Soxhlet'sche Apparat ist zum Preise von circa 5 Mk. im Handel zu haben.

auf diese Weise gebildeten Boden der Hülse durch kräftiges Aufdrücken. Der Aether filtrirt durch eine derartige Papierhülse ebenso klar wie durch ein gewöhnliches Filter. Nach dem Einfüllen der zu extrahirenden Masse legt man etwas fettfreie Baumwolle auf dieselbe darauf, um ein Herausschleudern des Pulvers durch die einfallenden Aethertropfen zu verhindern. Damit die am Boden des Extractionscylinders *A* befindliche Heberöffnung durch die Hülse nicht verschlossen werde, stellt man letztere auf ein Stück Drahtnetz oder auf einen 3 bis 4 mm breiten Blechring, und zwar derartig, dass der obere Rand der Papierhülse sich wenigstens 3 mm unter dem höchsten Punkte *h* der Heberkrümmung befindet, da anderenfalls der Rand der Hülse Fett zurückhält. Es ist ferner zu beachten, dass der in dem Kühler *C* wieder condensirte Aether immer in die Hülse tropfe. Den derartig hergerichteten Apparat verbindet man alsdann mit dem genau gewogenen, trockenen Kölbchen *B*, welches etwa 25 ccm wasserfreien Aethers enthält, giesst hierauf in den Extractionscylinder *A* noch soviel Aether, dass er durch den Heber überfliesst und stellt dann das Kölbchen in Wasser von 60 bis 70° C., nachdem der Apparat mit einem Rückflusskühler mit etwas weitem Kühlrohre in Verbindung gebracht ist. Sobald aus dem Kölbchen soviel Aether nach *A* überdestillirt ist, dass letzterer das Niveau *h* erreicht hat, fliesst derselbe, nach Auflösung des zu extrahirenden Fettes durch den Heber *D* nach dem Kölbchen zurück, um von dort von Neuem nach *A* überzudestilliren und die auszuziehende Masse abermals zu entfetten. Wird das Kölbchen *B* constant auf 60 bis 70° C. erwärmt, so wird die zu extrahirende Substanz in $^1/_2$ bis 1 Stunde durch die intermittirende Wirkung des Hebers *D* 12 bis 14 mal mit siedendem Aether regelrecht ausgelaugt. Von der in dem Kölbchen *B* befindlichen Fettlösung wird schliesslich der Aether verjagt, der Rückstand 1 bis 2 Stunden bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Fig. 89.

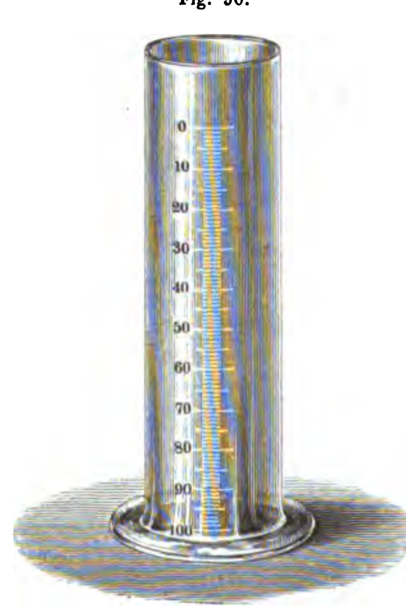


Sollte die Milch mit Sand nicht in einem Hofmeister'schen, sondern in einem gewöhnlichen Schälchen eingedampft sein, so ist der Verdunstungsrückstand sorgfältig herauszukratzen und das Schälchen mehrfach mit Aether nachzuspülen, welchen man dann in den Extractionscylinder *A* eingiesst.

An Stelle des Soxhlet'schen Extractionsapparates lässt sich auch der durch Fig. 89 a. v. S. illustrirte, leicht selbst zu construirende Apparat verwenden. Die zu extrahirende, zerriebene Masse wird hier in das unten offene, durch einen losen Stopfen von fettfreier Watte verschlossene Einsatzrohr *b* gethan und letzteres alsdann auf einem Scheibchen Drahtnetz oder auf einem Blechringe in dem Extractionscylinder *a* derartig placirt, dass es die untere Oeffnung *c* desselben nicht verschliesst. Nachdem man in das genau gewogene Kochfläschchen *d* etwa 50 ccm wasserfreien Aethers gethan und den Apparat mit einem Rückflusskühler mit etwas weitem Kühlrohre in Verbindung gebracht hat, erhitzt man den Aether im Wasserbade auf 50 bis 60° C. und führt durch den Aether, welcher auf die zu extrahirende Substanz aus dem Kühler tropft, das vorhandene Fett allmälig in Lösung über. Zur vollständigen Entfettung ist jedoch längere Zeit (mehrere Stunden) als bei Anwendung des Soxhlet'schen Apparates erforderlich. Die weitere Behandlung der erzielten Fettlösung geschieht wie oben erörtert ist. Es ist zu beachten, dass die zu extrahirende Masse das Extractionsrohr *b* nicht zu fest anfülle, da in diesem Falle sich leicht Canäle durch dieselbe bilden und in Folge dessen die Entfettung keine vollständige ist.

7. Rahmgehalt. Um die Rahmmenge zu bestimmen, welche eine Milch abzuscheiden im Stande ist, füllt man dieselbe in einen 4 ccm weiten, 100 ccm fassenden, graduirten Cylinder, lässt sie 24 Stunden bei mittlerer Temperatur (15° C.) stehen und sieht dann zu wie viel Raumtheile Rahm sich auf der Milch befinden. Gewöhnlich benutzt man zu diesem Zwecke das Cremometer von Chevallier (Fig. 90), welches, bis zum 0-Punkte mit Milch angefüllt, direct gestattet die Raumtheile Rahm an der daran befindlichen Scala abzulesen. Gute ganze Milch scheidet gewöhnlich 10 bis 14 Proc., Marktmilch 6 bis 8 Proc. Rahm ab. Die Bestimmung der Rahmmenge hat für die Beurtheilung der Milch nur einen untergeordneten Werth, da ein hoher Rahmgehalt nicht mit Sicherheit auch einen hohen Fettgehalt bedingt und umgekehrt.

Fig. 90.



8. Milchzucker. Ueber die quantitative Bestimmung des Milchzuckers in der Milch s. S. 659.

9. Asche. Zur Bestimmung des Aschengehaltes dampft man 25 g der zu prüfenden Milch in einem Platintiegel nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure im Wasserbade zur Trockne ein, verkohlt den Rückstand vollständig, zieht die verkohlte Masse mehrmals mit heissem Wasser aus und giesst jedesmal die erzielte Lösung von der Kohle klar ab. Die im Tiegel verbleibende Kohle wird alsdann nach abermaligem Trocknen durch starkes Glühen weiss gebrannt, hierauf der wässerige Auszug nach und nach zugesetzt, ver-

dampft, der Rückstand schwach geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Die directe Einäscherung der eingedampften Milch liefert häufig ungenaue Resultate, da durch die hohe Temperatur, welche die Verbrennung der ausgeschiedenen Kohle erfordert, etwas Chlornatrium verflüchtigt wird.

b. Abgekürzte Milchanalyse.

Für die polizeiliche Controle der Marktmilch ist es nothwendig die Milch mittelst Methoden zu prüfen, welche, unbeschadet der Genauigkeit, innerhalb sehr kurzer Zeit und zwar möglichst ohne Laboratorium und ohne Schulung in chemischen Arbeiten ausgeführt werden können. Die in diesem Sinne brauchbaren Methoden bestehen in einer Prüfung der Reaction, einer Bestimmung des specifischen Gewichts und weiter in einer Ermittelung des Fettgehaltes.

1. Reaction. Wie bereits S. 1193 erwähnt, ist die Reaction der Milch eine amphotere, d. h. normale Milch verändert sowohl empfindliches blaues, als auch empfindliches rothes Lackmuspapier. Wendet man nur violettgefärbtes Lackmuspapier (s. S. 1155) zur Prüfung an, so wird dieses durch normale Milch keine Veränderung erleiden.

2. Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht der normalen Milch schwankt bei 15° C. zwischen 1,029 und 1,033, im Mittel beträgt es 1,0317; das specifische Gewicht der abgerahmten oder sogenannten blauen Milch schwankt zwischen 1,0325 und 1,0365, es beträgt im Mittel 1,0345. Wird die Milch mit Wasser verfälscht, so muss sie eine Erniedrigung des specifischen Gewichtes erleiden, wird sie dagegen mehr oder minder stark abgerahmt, so muss das specifische Gewicht eine Erhöhung erfahren. In beiden Fällen wird also eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes wesentliche Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Milch liefern. Die durch Wasserzusatz bedingte Verminderung des specifischen Gewichtes beträgt für normale und für abgerahmte Milch:

	Normale Milch	Abgerahmte Milch
rein	1,029 bis 1,033	1,0325 bis 1,0365
$^1/_{10}$ Wasser	1,026 bis 1,029	1,029 bis 1,0325
$^2/_{10}$ „	1,023 bis 1,026	1,026 bis 1,029
$^3/_{10}$ „	1,020 bis 1,023	1,0225 bis 1,026
$^4/_{10}$ „	1,017 bis 1,020	1,0195 bis 1,0225
$^5/_{10}$ „	1,014 bis 1,017	1,016 bis 1,0195

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch wird nur dann unmittelbar keinen Anhalt liefern, wenn gleichzeitig Abrahmung und Verdünnung mit Wasser stattgehabt hat. Eine solche, nach zwei Richtungen hin verfälschte, unter Umständen das normale specifische Gewicht zeigende Milch wird sich jedoch, abgesehen von dem niedrigen specifischen Gewichte der blauen Milch, welche dieselbe nach der Abrahmung liefert, leicht durch das Aeussere, die bläulich-weisse Farbe und durchscheinende Beschaffenheit, zu erkennen geben. Letzteres wird sich besonders bemerkbar machen, wenn man einen Tropfen auf einen geschwärzten Untergrund fallen lässt und die Färbung desselben mit der eines Tropfens normaler Milch vergleicht. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes erscheint die Milch als verdächtig, wenn sich ihr specifisches Gewicht bei 15° C. wesentlich von 1,0317 entfernt, sie ist mit hoher Wahrscheinlichkeit als gefälscht zu betrachten, wenn ihr specifisches Gewicht

bei 15° C. unter 1,029 oder über 1,033 beträgt. Findet sich bei der Marktcontrole eine Milch, welche bei 15° C. ein unter oder über jenen Grenzzahlen liegendes specifisches Gewicht zeigt, so ist dieselbe von Seiten des Controlirenden zu beanstanden und von derselben eine etwas grössere Probe behufs weiterer Untersuchung, besonders behufs Bestimmung des Fettgehaltes zu entnehmen.

Zur Ermittelung des specifischen Gewichtes der Milch kann jedes genau gearbeitete Aräometer, ebenso auch das Pyknometer und die Mohr'sche Wage dienen. Das verbreitetste und besonders für die Marktcontrole geeignete derartige Instrument ist das Lactodensimeter von Quevenne und Müller (Fig. 91). Letzteres ist ein Aräometer, an welchem sich die specif. Gewichte von 1,014 bis 1,042 direct ablesen lassen. Auf der Scala desselben sind jedoch nur je die zweite und dritte Decimale verzeichnet, so dass also die Zahlen 14 bis 42 einem specif. Gewichte von 1,014 bis 1,042 entsprechen. Da sich indessen das specifische Gewicht der Milch mit der Temperatur derselben ändert, so ist letztere gleichzeitig mit jeder specifischen Gewichtsbestimmung zu ermitteln und alsdann das gefundene specifische Gewicht auf die Normaltemperatur von 15° C. zu reduciren. Bei den neueren Lactodensimetern befindet sich das Thermometer in dem Aräometer selbst, anderenfalls ist die Temperatur der Milch gesondert mittelst eines empfindlichen Thermometers zu messen. Die Reduction des ermittelten specifischen Gewichts auf Normaltemperatur von 15° C. geschieht nach den nachstehenden von Chr. Müller für ganze und für abgerahmte Milch bearbeiteten Tabellen I, II. Der Gebrauch derselben ist sehr einfach. Hatte man z. B. ganze Milch bei 20° C. untersucht und an dem Lactodensimeter 30 Grade entsprechend einem specif. Gewichte von 1,030, abgelesen, so findet man in der durch die Zahl 30 bezeichneten Horizontalspalte der Correctionstabelle, wenn man von links nach rechts bis zu der Stelle vorwärts geht, an welcher sie von der mit 20 überschriebenen Verticalspalte geschnitten wird, die Zahl 31,2, welche dem specifischen Gewichte der untersuchten Milch bei 15° C. 1,0312 entspricht. Eine ungefähre Correction kann man dadurch vornehmen, dass man für jeden Grad über 15° C. den abgelesenen Scalentheilen 0,2 zuzählt, für jeden Grad unter 15° C. dagegen 0,2 abzieht. Für obiges Beispiel würde sich somit ergeben $30 + 5 \times 0,2 = 31$ oder ein specif. Gewicht von 1,031 bei 15° C.

Fig. 91.



3. Fettgehalt. Die verschiedenen optischen Methoden, welche zur schnellen Bestimmung des Fettes empfohlen sind, basiren darauf, dass einestheils die Milch um so undurchsichtiger ist, je mehr sie Fett enthält, und anderentheils dass nach dem grösseren oder geringeren Fettgehalte der Milch derselben auch eine grössere oder geringere Menge Wasser zugesetzt werden kann, ehe sie durchscheinend wird. Diese Methoden können jedoch nur einen geringen Anspruch auf Genauigkeit machen, da es der Fettgehalt nicht allein ist, welcher die Undurchsichtigkeit der Milch bedingt, sondern das gelöste Caseïn und Serumalbumin ebenfalls einen gewissen Antheil daran nehmen. Ferner werden zwei Milchsorten von gleichem Fettgehalte nur dann die gleiche Undurchsichtigkeit zeigen, wenn sie in dem gegebenen Raume auch die gleiche

Anzahl von Fettkügelchen der verschiedenen Grössen enthalten, eine Bedingung, die bei dem wechselnden Mengenverhältnisse zwischen kleinen und grossen Fettkügelchen wohl nur selten erfüllt sein dürfte. Schliesslich bedarf die Benutzung der optischen Milchprüfungsapparate auch eines geübten Auges, da häufig je nach der Haltung des Apparates und der Natur des Lichtes die Durchsichtigkeit modificirt wird. Zu diesen Apparaten zählen die Lactoskope von Vogel, Donné, Seidlitz, Reischauer, Feser, Heusner, Mittelstrass und Anderen.

Genauer als mittelst der optischen Milchprüfungsinstrumente lässt sich der Fettgehalt der Milch durch das Marchand'sche Lactobutyrometer ermitteln. Letzteres beruht auf der Thatsache, dass das Fett der Milch durch Alkohol enthaltenden Aether vollständig entzogen und aus dieser Lösung durch weiteren Alkoholzusatz bis auf einen Bruchtheil wieder abgeschieden wird. Die Menge des abgeschiedenen, noch etwas ätherhaltigen Fettes ist natürlich um so grösser, je fettreicher die angewendete Milch war. Das Lactobutyrometer von Marchand besteht aus einer 37 cm langen und 11 mm gleichmässig weiten, an dem einen Ende geschlossenen Glasröhre (Fig. 92). Von dem geschlossenen Ende ab ist das Rohr durch drei rundum laufende, 10 — M, 20 — Ae und 30 — S bezeichnete Theilstriche in drei gleiche, je 10 ccm fassende Theile getheilt, deren oberste Abtheilung noch eine Theilung in $^1/_{10}$ ccm trägt. Zur Untersuchung füllt man das trockne oder mit der zu prüfenden Milch ausgespülte Rohr genau bis zur Marke [10 — M] mit der zu analysirenden Milch, fügt dann genau bis zur Marke [20 — Ae] officinellen Aether zu, verschliesst das Rohr mit einem gut schliessenden Korke und schüttelt die Mischung tüchtig durch, so dass das Ganze eine gleichmässige Masse bildet. Hierauf fügt man der Mischung Alkohol von genau 92 Volumproc. genau bis zur Marke [30 — S] zu, schüttelt die Flüssigkeit abermals tüchtig um und stellt dann das gut verschlossene Rohr in Wasser von 40° C. Nach ein bis zwei Minuten schüttelt man dasselbe von Neuem tüchtig um, lässt es dann noch zehn Minuten eingesenkt in Wasser von 40° C. stehen, senkt es hierauf in Wasser von 20° C. ein und wartet mit dem Ablesen, bis das bei der Abkühlung sich noch ausscheidende Fett aufgestiegen ist und sich mit der bereits vorhandenen Fettschicht vereinigt hat. Aus der Länge der Fettschicht, die man in $^1/_{10}$ ccm an der Theilung des Butyrometers direct abliest, ergiebt sich nach nachstehender, von F. Schmidt und B. Tollens bearbeiteten Tabelle III (s. S. 1206) unmittelbar in Grammen die in 100 ccm der untersuchten Milch enthaltene

Fig. 92.



I. Correctionstabelle

Wärmegrade der

Grade am Lactodensimeter	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
14	12,9	12,9	12,9	13,0	13,0	13,1	13,1	13,1	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7	13,8
15	13,9	13,9	13,9	14,0	14,0	14,1	14,1	14,1	14,2	14,3	14,4	14,5	14,6	14,7	14,8
16	14,9	14,9	14,9	15,0	15,0	15,1	15,1	15,1	15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,7	15,8
17	15,9	15,9	15,9	16,0	16,0	16,1	16,1	16,1	16,2	16,3	16,4	16,5	16,6	16,7	16,8
18	16,9	16,9	16,9	17,0	17,0	17,1	17,1	17,1	17,2	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8
19	17,8	17,8	17,8	17,9	17,9	18,0	18,1	18,1	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8
20	18,7	18,7	18,7	18,8	18,8	18,9	19,0	19,0	19,1	19,2	19,3	19,4	19,5	19,6	19,8
21	19,6	19,6	19,7	19,7	19,7	19,8	19,9	20,0	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	20,8
22	20,6	20,6	20,7	20,7	20,7	20,8	20,9	21,0	21,1	21,2	21,3	21,4	21,5	21,6	21,8
23	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	22,0	22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	22,8
24	22,4	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23,0	23,1	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,8
25	23,3	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,8	23,9	24,0	24,1	24,2	24,3	24,5	24,6	24,8
26	24,3	24,3	24,4	24,5	24,6	24,7	24,8	24,9	25,0	25,1	25,2	25,3	25,5	25,6	25,8
27	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,7	25,8	25,9	26,0	26,1	26,2	26,3	26,5	26,6	26,8
28	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,7	26,8	26,9	27,0	27,1	27,2	27,4	27,6	27,8
29	27,0	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,7	27,8	27,9	28,1	28,2	28,4	28,6	28,8
30	27,9	28,0	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,7	28,8	29,0	29,2	29,4	29,6	29,8
31	28,8	28,9	29,0	29,1	29,2	29,3	29,5	29,6	29,7	29,8	30,0	30,2	30,4	30,6	30,8
32	29,7	29,8	29,9	30,0	30,1	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31,0	31,2	31,4	31,6	31,8
33	30,6	30,7	30,8	30,9	30,9	31,2	31,3	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	[illegible]
34	31,5	31,6	31,7	31,8	31,9	32,1	32,2	32,3	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	[illegible]
35	32,4	32,5	32,6	32,7	32,8	33,0	33,1	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	[illegible]

für ganze Milch.
Milch nach Celsius.

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
14,0	14,1	14,2	14,4	14,6	14,8	15,0	15,2	15,4	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	16,6	16,8
15,0	15,1	15,2	15,4	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	16,6	16,8	17,0	17,2	17,4	17,6	17,8
16,0	16,1	16,3	16,5	16,7	16,9	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9
17,0	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	20,0
18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	21,0
19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	22,0
20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	23,0
21,0	21,2	21,4	21,6	21,8	22,0	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1
22,0	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,2
23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,1	25,3	25,5	25,7	26,0	26,3
24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,1	26,3	26,5	26,7	27,0	27,3
5,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0	26,2	26,4	26,6	26,8	27,1	27,3	27,5	27,7	28,0	28,3
6,0	26,2	26,4	26,6	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,5
7,0	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2	28,4	28,6	28,8	29,0	29,3	29,5	29,7	30,0	30,3	30,6
8,0	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,4	29,6	29,9	30,1	30,4	30,6	30,8	31,1	31,4	31,7
9,0	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,5	31,7	31,9	32,2	32,5	32,8
0,0	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,4	31,6	31,9	32,2	32,5	32,7	33,0	33,3	33,6	33,9
1,0	31,2	31,4	31,7	32,0	32,3	32,5	32,7	33,0	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	35,1
2,0	32,2	32,4	32,7	33,0	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	34,9	35,2	35,5	35,8	36,2
,0	33,2	33,4	33,7	34,0	34,3	34,6	34,9	35,2	35,5	35,8	36,0	36,3	36,6	36,9	37,3
,0	34,2	34,4	34,7	35,0	35,3	35,6	35,9	36,2	36,5	36,8	37,1	37,4	37,7	38,0	38,4
,0	35,2	35,4	35,7	36,0	36,3	36,6	36,9	37,2	37,5	37,8	38,1	38,4	38,7	39,1	39,5

II. Correctionstabell…

Wärmegrade de…

Grade am Lactodensimeter	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
18	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,3	17,3	17,3	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	17,9
19	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	18,3	18,3	18,3	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	18,9
20	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,6	19,7	19,8	19,9
21	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2	20,3	20,3	20,3	20,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8	20,9
22	21,1	21,1	21,1	21,1	21,2	21,3	21,3	21,3	21,3	21,4	21,5	21,6	21,7	21,8	21,9
23	22,0	22,0	22,0	22,0	22,1	22,2	22,3	22,3	22,3	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9
24	22,9	22,9	22,9	22,9	23,0	23,1	23,2	23,2	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,9
25	23,8	23,8	23,8	23,8	23,9	24,0	24,1	24,1	24,1	24,2	24,3	24,4	24,5	24,6	24,
26	24,8	24,8	24,8	24,8	24,9	25,0	25,1	25,1	25,1	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,8
27	25,8	25,8	25,8	25,8	25,9	26,0	26,1	26,1	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,8
28	26,8	26,8	26,8	26,8	26,9	27,0	27,1	27,1	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,8
29	27,8	27,8	27,8	27,8	27,9	28,0	28,1	28,1	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	[illegible]
30	28,7	28,7	28,7	28,7	28,8	28,9	29,0	29,0	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5	29,6	29,
31	29,7	29,7	29,7	29,7	29,8	29,9	30,0	30,0	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,
32	30,7	30,7	30,7	30,7	30,8	30,9	31,0	31,0	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5	31,6	31,
33	31,7	31,7	31,7	31,7	31,8	31,9	32,0	32,0	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5	32,6	32,
34	32,6	32,6	32,6	32,7	32,8	32,9	32,9	33,0	33,1	33,2	33,3	33,4	33,5	33,6	33,
35	33,5	33,5	33,5	33,6	33,7	33,8	33,8	33,9	34,0	34,1	34,2	34,3	34,4	34,6	34,
36	34,4	34,4	34,5	34,6	34,7	34,8	34,8	34,9	35,0	35,1	35,2	35,3	35,4	35,6	35,
37	35,3	35,4	35,5	35,6	35,7	35,8	35,8	35,9	36,0	36,1	36,2	36,3	36,4	36,6	36,
38	36,2	36,3	36,4	36,5	36,6	36,7	36,8	36,9	37,0	37,1	37,2	37,3	37,4	37,6	37,
39	37,1	37,2	37,3	37,4	37,5	37,6	37,7	37,8	37,9	38,0	38,2	38,3	38,4	38,6	[illegible]
40	38,0	38,1	38,2	38,3	38,4	38,5	38,6	38,7	38,8	38,9	39,1	39,2	39,4	39,6	[illegible]

ür abgerahmte Milch.
Milch nach Celsius.

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
18,0	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7
19,0	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7
20,0	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7
21,0	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7
22,0	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7
23,0	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7
24,0	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7
25,0	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7
26,0	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,0	27,2	27,4	27,6	27,8	28,0	28,2	28,4	28,6	28,8
27,0	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
28,0	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	31,0
29,0	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	32,0
30,0	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	32,7	33,0
31,0	31,2	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1
32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1	34,3	34,5	34,7	35,0	35,2
33,0	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,6	34,9	35,2	35,4	35,6	35,8	36,1	36,3
34,0	34,2	34,4	34,6	34,8	35,0	35,2	35,4	35,6	35,9	36,2	36,4	36,7	36,9	37,2	37,4
35,0	35,2	35,4	35,6	35,8	36,0	36,2	36,4	36,6	36,9	37,2	37,4	37,7	38,0	38,3	38,5
36,0	36,2	36,4	36,6	36,9	37,1	37,3	37,5	37,7	38,0	38,3	38,5	38,8	39,1	39,4	39,7
37,0	37,2	37,4	37,6	37,9	38,2	38,4	38,6	38,8	39,1	39,4	39,6	39,9	40,2	40,5	40,8
38,0	38,2	38,4	38,6	38,9	39,2	39,4	39,7	39,9	40,2	40,5	40,7	41,0	41,3	41,6	41,9
39,0	39,2	39,4	39,6	39,9	40,2	40,4	40,7	41,0	41,3	41,6	41,8	42,1	42,4	42,7	43,0
40,0	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2	41,4	41,7	42,0	42,3	42,6	42,9	43,2	43,5	43,8	44,1

III. Tabelle,

welche die den abgeschiedenen Zehntel ccm Aetherfettlösung entsprechenden Fettprocente anzeigt.

Zehntel ccm Aetherfettlös.	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett
1 Zehntel	1,339	12	3,583	23	7,016	34	12,494	45	17,972
1,5	1,441	12,5	3,685	23,5	7,265	34,5	12,743	45,5	18,221
2	1,543	13	3,787	24	7,514	35	12,992	46	18,470
2,5	1,645	13,5	3,889	24,5	7,763	35,5	13,241	46,5	18,719
3	1,747	14	3,991	25	8,012	36	13,490	47	18,968
3,5	1,849	14,5	4,093	25,5	8,261	36,5	13,739	47,7	19,217
4	1,951	15	4,195	26	8,510	37	13,988	48	19,466
4,5	2,053	15,5	4,297	26,5	8,759	37,5	14,237	48,5	19,715
5	2,155	16	4,399	27	9,008	38	14,486	49	19,964
5,5	2,257	16,5	4,501	27,5	9,257	38,5	14,735	49,5	20,213
6	2,359	17	4,628	28	9,506	39	14,984	50	20,462
6,5	2,461	17,5	4,792	28,5	9,755	39,5	15,233	50,5	20,711
7	2,563	18	4,956	29	10,004	40	15,482	51	20,960
7,5	2,665	18,5	5,129	29,5	10,253	40,5	15,731	51,5	21,209
8	2,767	19	5,306	30	10,502	41	15,980	52	21,458
8,5	2,869	19,5	5,483	30,5	10,751	41,5	16,229	52,5	21,707
9	2,971	20	5,660	31	11,000	42	16,478		
9,5	3,073	20,5	5,837	31,5	11,249	42,5	16,727		
10	3,175	21	6,020	32	11,498	43	16,976		
10,5	3,277	21,5	6,269	32,5	11,747	43,5	17,225		
11	3,379	22	6,518	33	11,996	44	17,474		
11,5	3,481	22,5	6,767	33,5	12,245	44,5	17,723		

Fettmenge. Beim Ablesen der Fettschicht ist von dem oberen und unteren Niveau derselben je der untere Meniscus ins Auge zu fassen.

Die mit dem Marchand'schen Lactobutyrometer nach obigen Angaben erzielten Resultate stimmen bei sorgfältiger Arbeit sehr gut mit den auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen überein, wenn es sich um die Untersuchung von ganzer Milch oder von normaler Marktmilch handelt; für abgerahmte Milch ist das Verfahren nicht brauchbar, da die erzielten Resultate nur sehr annähernd dem wirklichen Fettgehalte entsprechen. In sehr fettarmer Milch, sowie in zweifelhaften Fällen ist daher der Fettgehalt der Milch nach den auf S. 1196 u. f. angegebenen gewichtsanalytischen Methoden zu ermitteln. Behufs Umrechnung von Cubikcentimetern Milch in Gramme Milch sind 100 ccm = 103 g zu setzen.

Normale ganze Milch, d. h. Milch wie sie von der Kuh producirt wird, enthalte im Minimum 3 Proc. Fett; normale Marktmilch, gewöhnlich durch Mischen von ganzer Morgenmilch mit theilweise abgerahmter Abendmilch dargestellt, enthalte im Minimum 2,5 Proc., abgerahmte oder blaue Milch im Minimum 0,5 Proc. Fett.

4. Trockensubstanz. Da in der Milch der Trockensubstanzgehalt, das specifische Gewicht und der Fettgehalt in einem ziemlich constanten Verhältnisse zu einander stehen, so lässt sich der Trockensubstanzgehalt, falls letztere beiden Factoren bekannt sind, mit annähernder, jedoch für die Praxis meist genügender Genauigkeit berechnen. Die nachstehende, von Berend und Morgen aufgestellte Tabelle IV ergiebt unmittelbar den Gehalt an Trockensubstanz für die verschiedenen specifischen Gewichte bei 15° C. und die verschiedenen Fettgehalte der Milch. Die zwischen den in der Tabelle angegebenen Zahlen liegenden Werthe, z. B. Fettgehalt von 3,1 Proc. oder specif. Gewicht von 1,0315, lassen sich leicht berechnen. Für die Umrechnung der Cubikcentimeter Milch der Tabelle in Gramme Milch sind ebenfalls 100 ccm = 103 g zu setzen. Der Trockensubstanzgehalt der ganzen Milch betrage im Minimum 11,5 Proc., der der Marktmilch im Minimum 11 Proc. und der der blauen oder abgerahmten Milch im Minimum 9 Proc.

Kranke Milch. Gewisse Krankheiten der Kühe übertragen sich auch auf die Milch derselben. Derartige Milch giebt sich meist durch anomale äussere Eigenschaften: Geruch, Geschmack, Farbe und mikroskopische Beschaffenheit, sowie auch durch abnorme chemische Zusammensetzung (sehr grossen Gehalt an Albuminaten) derselben zu erkennen. Auch die Colostrum-Milch, d. h. die Milch, welche von der Kuh gleich nach dem Kalben producirt wird, ist von wesentlich anderer Zusammensetzung als die normale Milch. Sie ist besonders reich an Albuminaten (6 bis 12 Proc.), ferner zeigen die Fettkügelchen zum Theil die zehnfache Grösse von derjenigen der normalen. Die rothe Milch verdankt ihre Färbung einem geringen Blutgehalte, die blaue Milch einem vielleicht den Rosanilinfarbstoffen nahestehenden Pigmente, welches sich anscheinend durch Zersetzung des Caseïns oder Serumalbumins bildet. Die lange, schleimige oder fadenziehende Milch, deren Rahm sich in lange Fäden ziehen lässt, scheint diese Eigenschaft einer anomalen Beschaffenheit der Eiweisskörper zu verdanken. Wässerige Milch, rasch sauer werdende oder sich leicht zersetzende Milch wird meist durch schlechte Fütterung der Kühe oder durch Unsauberkeit bei der Behandlung der Milch bedingt.

Verfälschungen der Milch. Die fast ausschliessliche Fälschung der Milch besteht darin, dass man dieselbe einfach mit Wasser verdünnt, oder dass man sie durch Abrahmung theilweise entfettet und ihr selbst in diesem Zu-

Der Trockensubstanzgehalt der

Bei einem specif. Gew. der Milch von	Bei einem Fettgehalt der											
	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4
1,025	7,60	7,86	8,10	8,36	8,60	8,85	9,10	9,35	9,60	9,84	10,08	10,33	10,58
1,026	7,86	8,10	8,36	8,60	8,85	9,10	9,35	9,60	9,85	10,10	10,34	10,60	10,84
1,027	8,10	8,36	8,60	8,86	9,11	9,36	9,61	9,86	10,11	10,36	10,61	10,86	11,11
1,028	8,36	8,61	8,86	9,11	9,36	9,61	9,86	10,11	10,36	10,60	10,86	11,11	11,36
1,029	8,65	8,91	9,16	9,42	9,68	9,92	10,18	10,42	10,67	10,92	11,18	11,42	11,67
1,030	8,92	9,18	9,43	9,69	9,94	10,19	10,44	10,70	10,96	11,20	11,46	11,70	11,96
1,031	9,20	9,44	9,70	9,96	10,21	10,46	10,72	10,97	11,22	11,48	11,72	11,98	12,23
1,032	9,44	9,70	9,96	10,21	10,46	10,73	10,98	11,24	11,50	11,75	12,00	12,26	12,52
1,033	9,72	9,98	10,22	10,48	10,74	11,00	11,24	11,50	11,75	12,00	12,26	12,51	12,76
1,034	10,00	10,24	10,50	10,76	11,01	11,26	11,52	11,77	12,02	12,28	12,53	12,78	13,02
1,035	10,27	10,54	10,80	11,04	11,30	11,56	11,81	12,06	12,32	12,58	12,83	13,08	13,34
1,036	10,55	10,80	11,06	11,32	11,57	11,82	12,08	12,34	12,59	12,84	13,10	13,34	13,6[illegible]
1,037	10,82	11,08	11,32	11,60	11,84	12,10	12,36	12,60	12,86	13,11	13,36	13,62	13,87
1,038	11,10	11,35	11,61	11,86	12,12	12,38	12,63	12,88	13,14	13,39	13,64	13,90	14,15
1,039	11,35	11,61	11,86	12,12	12,38	12,64	12,89	13,14	13,40	13,66	13,90	14,16	14,41
1,040	11,64	11,90	12,16	12,40	12,66	12,92	13,18	13,42	13,68	13,92	14,18	14,42	14,69
	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4

stande unter Umständen noch Wasser zusetzt. Ein Zusatz von Wasser ist unter allen Umständen als eine Fälschung zu betrachten, während eine theilweise Abrahmung nur dann als eine solche anzusehen ist, wenn derartige Milch als ganze Milch verkauft wird, oder wenn die Abrahmung so stark erfolgte, dass sie beim Verkaufe als Marktmilch wesentlich unter 2,5 Proc. Fett enthält. Diese Fälschungen der Milch lassen sich durch Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Fettgehaltes nach vorstehenden Angaben leicht constatiren. Da der Gehalt der normalen Milch an Sulfaten nur ein sehr ge-

Milch beträgt (in g für 100 ccm):

Milch (in g für 100 ccm) von:													Bei einem specif. Gew. der Milch von
3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8	6,0	
10,83	11,08	11,33	11,58	11,84	12,10	12,35	12,60	12,84	13,10	13,34	13,60	13,84	1,025
11,10	11,33	11,58	11,84	12,10	12,34	12,60	12,84	13,10	13,34	13,60	13,84	14,10	1,026
11,36	11,61	11,86	12,12	12,36	12,62	12,87	13,12	13,38	13,62	13,88	14,12	14,38	1,027
11,61	11,86	12,11	12,36	12,62	12,87	13,12	13,38	13,62	13,88	14,12	14,38	14,63	1,028
11,92	12,18	12,43	12,68	12,94	13,20	13,44	13,70	13,94	14,20	14,44	14,70	14,96	1,029
12,21	12,46	12,72	12,98	13,23	13,48	13,74	13,99	14,24	14,50	14,75	15,00	15,25	1,030
12,49	12,74	13,00	13,25	13,50	13,76	14,00	14,26	14,52	14,78	15,02	15,28	15,54	1,031
12,76	13,02	13,28	13,54	13,80	14,06	14,32	14,58	14,83	15,08	15,34	15,59	15,84	1,032
13,01	13,28	13,54	13,80	14,05	14,31	14,57	14,82	15,07	15,33	15,58	15,82	16,08	1,033
13,29	13,50	13,80	14,06	14,32	14,58	14,82	15,08	15,34	15,60	15,84	16,10		1,034
13,60	13,84	14,10	14,36	14,61	14,88	15,14	15,39	15,64	15,90	16,16			1,035
13,85	14,11	14,36	14,62	14,88	15,14	15,39	15,64	15,90	16,16				1,036
14,13	14,38	14,64	14,90	15,16	15,40	15,66	15,92	16,18					1,037
14,40	14,66	14,92	15,18	15,42	15,70	15,94	16,20						1,038
14,66	14,92	15,19	15,44	15,70	15,96	16,21							1,039
14,94	15,20	15,45	15,70	15,96	16,22								1,040
3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8	6,0	

ringer ist, so lässt sich häufig auch ein Zusatz von Wasser durch eine vergleichende qualitative Prüfung auf Schwefelsäure erkennen. Die mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers verdünnte Milch ist zu diesem Zwecke mit Salzsäure anzusäuren, aufzukochen, das klare Filtrat mit Chlorbaryumlösung zu versetzen und die Mischung einige Zeit stehen zu lassen. Verfälschungen der Milch durch Zusatz von Stärkekleister, Mehl, Eiweiss, Zucker, Kalbsgehirn, Kreide, Gyps, Gummi, Dextrin, Traganth kommen jedenfalls, wenn sie überhaupt vorkommen, nur ganz vereinzelt vor, da einigermassen beträchtliche

I. Correctionstabelle

Wärmegrade der

Grade am Lactodensimeter	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
14	12,9	12,9	12,9	13,0	13,0	13,1	13,1	13,1	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7	13,8
15	13,9	13,9	13,9	14,0	14,0	14,1	14,1	14,1	14,2	14,3	14,4	14,5	14,6	14,7	14,8
16	14,9	14,9	14,9	15,0	15,0	15,1	15,1	15,1	15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,7	15,8
17	15,9	15,9	15,9	16,0	16,0	16,1	16,1	16,1	16,2	16,3	16,4	16,5	16,6	16,7	16,8
18	16,9	16,9	16,9	17,0	17,0	17,1	17,1	17,1	17,2	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8
19	17,8	17,8	17,8	17,9	17,9	18,0	18,1	18,1	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8
20	18,7	18,7	18,7	18,8	18,8	18,9	19,0	19,0	19,1	19,2	19,3	19,4	19,5	19,6	19,8
21	19,6	19,6	19,7	19,7	19,7	19,8	19,9	20,0	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	20,8
22	20,6	20,6	20,7	20,7	20,7	20,8	20,9	21,0	21,1	21,2	21,3	21,4	21,5	21,6	21,8
23	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	22,0	22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	22,8
24	22,4	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23,0	23,1	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,8
25	23,3	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,8	23,9	24,0	24,1	24,2	24,3	24,5	24,6	24,8
26	24,3	24,3	24,4	24,5	24,6	24,7	24,8	24,9	25,0	25,1	25,2	25,3	25,5	25,6	25,8
27	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,7	25,8	25,9	26,0	26,1	26,2	26,3	26,5	26,6	26,8
28	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,7	26,8	26,9	27,0	27,1	27,2	27,4	27,6	27,8
29	27,0	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,7	27,8	27,9	28,1	28,2	28,4	28,6	28,8
30	27,9	28,0	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,7	28,8	29,0	29,2	29,4	29,6	29,8
31	28,8	28,9	29,0	29,1	29,2	29,3	29,5	29,6	29,7	29,8	30,0	30,2	30,4	30,6	30,8
32	29,7	29,8	29,9	30,0	30,1	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31,0	31,2	31,4	31,6	31,8
33	30,6	30,7	30,8	30,9	30,9	31,2	31,3	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8
34	31,5	31,6	31,7	31,8	31,9	32,1	32,2	32,3	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	33,8
35	32,4	32,5	32,6	32,7	32,8	33,0	33,1	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,7

für ganze Milch.

Milch nach Celsius.

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
14,0	14,1	14,2	14,4	14,6	14,8	15,0	15,2	15,4	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	16,6	16,8
15,0	15,1	15,2	15,4	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	16,6	16,8	17,0	17,2	17,4	17,6	17,8
16,0	16,1	16,3	16,5	16,7	16,9	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9
17,0	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	20,0
18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	21,0
19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	22,0
20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	23,0
21,0	21,2	21,4	21,6	21,8	22,0	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1
22,0	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,2
23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,1	25,3	25,5	25,7	26,0	26,3
24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,1	26,3	26,5	26,7	27,0	27,3
25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0	26,2	26,4	26,6	26,8	27,1	27,3	27,5	27,7	28,0	28,3
26,0	26,2	26,4	26,6	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,5
27,0	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2	28,4	28,6	28,8	29,0	29,3	29,5	29,7	30,0	30,3	30,6
28,0	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,4	29,6	29,9	30,1	30,4	30,6	30,8	31,1	31,4	31,7
29,0	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,5	31,7	31,9	32,2	32,5	32,8
30,0	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,4	31,6	31,9	32,2	32,5	32,7	33,0	33,3	33,6	33,9
31,0	31,2	31,4	31,7	32,0	32,3	32,5	32,7	38,0	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	35,1
32,0	32,2	32,4	32,7	33,0	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	34,9	35,2	35,5	35,8	36,2
33,0	33,2	33,4	33,7	34,0	34,3	34,6	34,9	35,2	35,5	35,8	36,0	36,3	36,6	36,9	37,3
34,0	34,2	34,4	34,7	35,0	35,3	35,6	35,9	36,2	36,5	36,8	37,1	37,4	37,7	38,0	38,4
35,0	35,2	35,4	35,7	36,0	36,3	36,6	36,9	37,2	37,5	37,8	38,1	38,4	38,7	39,1	39,5

a. Glutin. In reinem Zustande wird das Glutin erhalten, wenn man geraspeltes Hirschhorn, Hausenblase oder Knochen, die durch Extrahiren mit Salzsäure von anorganischen Substanzen befreit sind, mit Aether zunächst sorgfältig entfettet, sie dann so lange mit Wasser kocht, bis sich nichts mehr davon löst, die erzielte Lösung bei etwa 50° C. filtrirt und noch warm mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt. Das Glutin ist eine farblose, durchsichtige, harte, jedoch nicht zerreibliche, geruch- und geschmacklose, neutral reagirende, amorphe Masse. In kaltem Wasser quillt es auf, ohne sich zu lösen, in heissem Wasser ist es leicht löslich zu einer klebrigen, schwach opalisirenden Flüssigkeit, die beim Erkalten, noch bei einem Gehalte von 1 Proc. Glutin, zu einer Gallerte erstarrt. Durch manche Salze, wie durch Kochsalz, Salpeter, Salmiak, Chlorzink, sowie durch verdünnte Säuren wird das Gelatiniren der Glutinlösung verhindert. Auch durch langes Kochen, besonders bei Temperaturen über 100° C., verliert die Glutinlösung die Fähigkeit beim Erkalten zu gelatiniren; beim Verdunsten liefert sie dann eine gelbliche, gummiartige Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Von Alkohol und von Aether wird das Glutin nicht gelöst. Die wässerige Lösung des Glutins wird durch Ferrocyankalium, neutrales und basisches Bleiacetat, Ferrisulfat, Alaun, Kupfersulfat, Silbernitrat, sowie durch verdünnte Mineralsäure nicht gefällt: Unterschiede von den Eiweisskörpern und vom Chondrin —. Durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid, sowie vor Allem durch Gerbsäure wird Glutinlösung gefällt. Durch Gerbsäure wird das Glutin, selbst aus seinen verdünntesten Lösungen, vollständig abgeschieden. Der anfänglich weisse, flockige Niederschlag ballt gewöhnlich bald zu einer zähen Masse zusammen, die sich an der Luft bräunt und hart und spröde wird. Auch die leimgebenden Gewebe besitzen die Fähigkeit Gerbsäure aufzunehmen und sich hierdurch in Leder zu verwandeln (vergl. S. 900). Die wässerige Glutinlösung ist linksdrehend. Beim Erhitzen schmilzt das Glutin, bläht sich auf und liefert dann bei der trocknen Destillation eine sehr grosse Anzahl, zum Theil sehr unangenehm riechender Verbindungen (s. Thieröl S. 912). Unter den Zersetzungsproducten des Glutins findet sich auch eine krystallisirbare, als Pyrocoll: $C^{10}H^6N^2O^2$, bezeichnete Substanz, die durch Kochen mit Kalilauge in die einbasische Carbopyrrolsäure: $C^4H^3(NH).CO.OH$, übergeht. Bei der Oxydation mit Braunstein oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Glutin im Wesentlichen dieselben Zersetzungsproducte wie die Eiweissstoffe (s. S. 1167). Wird Glutin- oder Leimlösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge anhaltend gekocht, so wird neben Ammoniak, Glycocoll (Leimzucker), Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, jedoch kein Tyrosin, gebildet.

Tischlerleim, Gelatine.

Die als Tischlerleim und Gelatine technisch im ausgedehnten Maasse verwendeten Leimsorten bestehen, abgesehen von geringen Beimengungen von peptonartigen Körpern, Farbstoffen und anorganischen Stoffen, nur aus Glutin. Das Verhalten derselben gegen Agentien ist daher im Wesentlichen das gleiche, wie es im Vorstehenden für das reine Glutin erörtert ist. Nach dem verarbeiteten Rohmateriale unterscheidet man technisch zwischen Haut- oder Lederleim, Knochenleim und Fischleim. Von diesen drei Leimsorten besitzt der Hautleim die grösste Klebkraft, welche annähernd von dem Knochenleime

erreicht wird, bei anderen Leimarten, besonders dem Fischleim, jedoch wesentlich geringer ist.

Zur Fabrikation des Haut- oder Lederleims verwendet man unter dem Namen Leimgut besonders die Abfälle der Gerbereien, wie die Häute der Ohren, Köpfe, Schwänze und Füsse, die Abschabsel der Häute, die Kaninchen- und Hasenfelle, welche von Hutmachern von den Haaren befreit sind, etc. In geringerem Maasse werden die Abfälle des lohgaren Leders zur Leimfabrikation benutzt. Zur Reinigung von anhängenden Fleisch- und Fetttheilen und zur Erzielung grösserer Haltbarkeit wird das Leimgut zunächst in Gruben, den sogenannten Kalkäschern, $\frac{1}{2}$ bis 2 Monate lang mit verdünnter Kalkmilch (in neuerer Zeit auch mit schwefliger Säure) behandelt, alsdann durch Waschen mit Wasser und durch Ausbreiten an der Luft der anhaftende Aetzkalk möglichst entfernt und endlich das derartig vorbereitete Material durch Kochen mit Wasser oder besser durch Einwirkung eines Dampfstromes in eine concentrirte Lösung von Leim verwandelt. Nach der Klärung der erzielten Leimlösung in hölzernen Bottichen, den Leimkufen, lässt man dieselbe in Formen, den Leimtrögen, erkalten, zerschneidet hierauf die gebildete Gallerte mit Hülfe eines dünnen Drahtes in Blätter von der Dicke der Leimtafeln und trocknet letztere auf Netzen von Bindfaden oder Draht.

Zur Darstellung des Knochenleims werden die Knochen zunächst durch Auskochen mit Wasser von Fett, alsdann durch Extraction mit Salzsäure von Calciumphosphat etc. befreit und wird schliesslich der zurückbleibende, etwa $\frac{1}{3}$ vom Knochengewichte ausmachende Knorpel, nach dem Auswaschen mit Wasser, durch gespannten Wasserdampf in Leim verwandelt. Die auf diese Weise erzielte Leimlösung wird hierauf, wie oben erörtert ist, weiter verarbeitet.

Der Fischleim wird besonders in den Donaufürstenthümern aus der Haut, den Blasen, Gedärmen etc. der Knorpelfische durch anhaltendes Kochen mit Wasser bereitet. Die hierbei nach dem Erkalten erzielte Gallerte wird in dünne Blätter geschnitten, welche man trocknet und wie die Hausenblase zusammenrollt. Von dem Fischleim wesentlich verschieden ist das als Hausenblase im Handel befindliche leimgebende Gewebe der Schwimmblase des Hausens, *Acipenser Huso* und anderer Arten der Gattung *Acipenser*. Zur Herstellung derselben werden die Schwimmblasen jener Fische der Länge nach aufgeschnitten, frisch in heisses Wasser gebracht, dann von der äusseren Membran und von Blutgefässen befreit, die innere Haut in verschiedene Formen gebracht (Kranz-, Lyra- und Blätterform) und endlich an der Luft in der Sonne getrocknet.

Je nach der Art des angewendeten Leimguts und der grössereren oder geringeren Sorgfalt, welche bei der Bereitung angewendet wurde, ist die Farbe, der Geruch und die Klebkraft des Leims eine verschiedene. Die feinste Sorte des Leims, die Gelatine ist nahezu farblos, geruchlos und geschmacklos. Zu ihrer Darstellung dienen ausgesuchte, besonders sorgfältig gereinigte Kalbsknochen oder Kalblederabfälle. Zuweilen wird auch gewöhnlicher Leim in Gelatine umgewandelt, indem man denselben zwei Tage lange in starkem Essig in der Kälte quellen lässt, dann die krystallhelle Masse, nach Entfernung des Essigs, mit kaltem Wasser auslaugt, den entsäuerten Leim hierauf bei niederer Temperatur schmilzt und auf Glasplatten ausgiesst. Der gewöhnliche Tischlerleim hat meist eine gelbliche bis bernsteingelbe Farbe; die geringen Sorten sind braungelb bis schwarzbraun gefärbt. Der sogenannte Kölner Leim ist ein durch helle Farbe und grosse Klebkraft ausgezeichneter Leim. Der Knochen-

leim, welcher durch den Gehalt einer geringen Menge von Calciumphosphat ein milchiges Ansehen besitzt, welches häufig noch durch einen Zusatz von Baryumsulfat, Kreide, Bleiweiss etc. vermehrt wird, führt auch den Namen Patentleim. Der Knochenleim zeigt gewöhnlich einen glasartigen Glanz, wogegen der Lederleim mehr Seidenglanz und eine geringere Sprödigkeit besitzt.

Die bisher bekannten chemischen und mechanischen Prüfungsmethoden des Leims sind nur von sehr geringem Werthe. Guter Leim kennzeichnet sich durch das Aeussere: die Farbe, den Geruch, den Bruch und die Beständigkeit an der Luft. Geringe Leimsorten sind hygroskopischer Natur. Guter Leim quillt in Wasser auf, ohne dabei zu zerfliessen und ohne das Wasser zu färben; er schmilzt erst bei 50° C. Der Knochenleim ist um so besser, je mehr er Wasser beim Aufquellen aufnimmt und je consistenter die dabei entstehende Gallerte ist. Um Leim auf diese Weise zu prüfen, lässt man ein gewogenes Stück 24 Stunden lang in Wasser von 15° C. liegen, nimmt alsdann die Gallerte heraus, trocknet sie vorsichtig mit Fliesspapier ab und wägt sie.

Glycerinleim wird erhalten durch Lösen von 2 Thln. guten Tischlerleims in einem Gemische von 1 Thl. Glycerin und 1 Thl. Wasser; Mundleim durch Auflösen von 2 Thln. Leim oder Gelatine und 1 Thl. Zuckerpulver in 3 Thln. Wasser und Eindampfen der Lösung auf 4 Thle.; gehärteter Leim durch Einlegen von Leimtafeln in eine Lösung von essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde; Chromleim durch Mischen einer concentrirten Lösung von 1 Thl. Kaliumdichromat mit der erwärmten Lösung von 5 Thln. Leim oder Gelatine in 45 Thln. Wasser. Die mit Chromleim gekitteten Gegenstände sind dem Sonnenlichte auszusetzen, wodurch eine unlösliche Verbindung von Chromoxyd und Leim gebildet wird. Da der Chromleim nur an den dem Lichte ausgesetzten Stellen in Wasser unlöslich wird, dagegen an den nicht belichteten seine Löslichkeit in heissem Wasser bewahrt, so findet derselbe Anwendung bei dem Verfahren des Pigmentdruckes, des Lichtdruckes, der Photogalvanographie etc.

Flüssiger Leim wird durch Zusatz von Salpetersäure (100 Thle. Leim, 100 Thle. Wasser, 6 bis 12 Thle. roher Salpetersäure) oder durch Zusatz einer zur Flüssighaltung ausreichenden Menge von Essigsäure zu concentrirter Leimlösung bereitet. Auch durch Auflösen von Leim in einer gleichen Menge starken Essigs und Zusetzen von etwas Alkohol, sowie von einer sehr geringen Menge Alaun, oder durch 12stündiges Erwärmen im Wasserbade einer Lösung von 3 Thln. Leim in 8 Thln. Wasser mit $1^1/_2$ Thln. Salzsäure von 25 Proc. und $^3/_4$ Thln. Zinksulfat, kann flüssiger Leim erhalten werden. Der als Dampfleim bezeichnete flüssige Leim ist in obiger Weise durch Salpetersäure verflüssigt.

b. Chondrin. Zur Darstellung des Chondrins, welche ähnlich wie die des Glutins zur Ausführung gelangt, benutzt man gewöhnlich die Rippenknorpel von Menschen oder Thieren. Dasselbe bildet eine gelbe bis bräunliche, spröde und dabei elastische Masse, welche in Alkohol und Aether unlöslich ist. In kaltem Wasser quillt es nur auf, in kochendem löst es sich zu einer klaren, beim Erkalten gelatinirenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung des Chondrins ist linksdrehend. Chondrinlösungen werden zum Unterschiede von Glutinlösungen durch Essigsäure, Alaun, Bleiacetat und andere Metallsalzlösungen gefällt; Quecksilberchlorid ruft dagegen nur eine Trübung und keine Fällung hervor. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure bewirken Fällungen, die sich jedoch in einem geringen Ueberschusse des Fällungsmittels wieder lösen. Durch Gerbsäure wird Chondrinlösung ebenso wie die des Glutins gefällt. Beim

Kochen mit starker Salzsäure zersetzt es sich in einen zuckerartigen Körper, die Chondroglucose, und in stickstoffhaltige Verbindungen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Aetzalkalien wird nur Leucin und kein Glycocoll gebildet. In seiner Elementarzusammensetzung unterscheidet es sich besonders im Stickstoff- und Sauerstoffgehalte vom Glutin:

	C	H	N	O	S
Glutin:	50,0	7,0	18,3	24,0	0,5
Chondrin:	49,9	6,6	14,5	28,5	0,5

Sericin (Seidenleim): $C^{15}H^{25}N^{5}O^{8}$, ist ein dem Glutin in mancher Beziehung ähnlicher, leimartiger Stoff, welcher der Rohseide durch Auskochen mit Wasser entzogen wird. Es bildet ein farbloses, geruchloses Pulver, welches in kaltem Wasser nur aufquillt, in heissem Wasser sich aber leicht löst. Beim Erkalten gelatiniren die Sericinlösungen. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Tyrosin, Serin (s. S. 303) und wenig Leucin.

Zu den leimgebenden Geweben und dem Fibroin (s. S. 1178) der Rohseide scheint auch das Spongin, die Grundlage des Badeschwammgewebes, in gewisser Beziehung zu stehen; dasselbe liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Glycocoll und Leucin, aber kein Tyrosin.

T. Galle und Gallenbestandtheile.

Als Galle bezeichnet man ein Gemisch von Secreten, die besonders von den Leberzellen, jedoch auch von den Schleimhäuten, welche die Lebergänge und die Gallenblase auskleiden, abgesondert werden. Sie bildet ein schleimiges, fadenziehendes, beim Schütteln schäumendes, eigenthümlich riechendes, intensiv bitter schmeckendes Liquidum von gelblichbrauner (bei den Fleischfressern) oder grünlicher (bei den Pflanzenfressern) Farbe. Die Reaction derselben ist im frischen Zustande eine neutrale oder schwach alkalische. Der Gehalt an festen, darin gelösten Bestandtheilen ist ein sehr schwankender; im Mittel beträgt er etwa 10 Proc. Als charakteristischen Hauptbestandtheil enthält die Galle der verschiedenen Thiere, neben eigenthümlichen, als Gallenpigmente bezeichneten Farbstoffen, die Natrium- oder Kaliumsalze einiger Säuren, die mit dem Collectivnamen Gallensäuren zusammengefasst werden. Die am besten studirte Ochsengalle enthält die Natrium- und Kaliumsalze der Glycocholsäure und der Taurocholsäure in ziemlich gleicher Menge, wogegen in der menschlichen Galle das quantitative Verhältniss dieser beiden Säuren innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt. In der Fischgalle, in der Hundegalle, sowie in der Galle vieler Fleischfresser findet

sich nur Taurocholsäure. In der Galle des Schweines sind zwei eigenthümliche, der Glyco- und Taurocholsäure nahestehende Säuren enthalten, die Hyoglycocholsäure und Hyotaurocholsäure; ebenso ist die Gänsegalle durch das Vorkommen einer besonderen Gallensäure, der Chenotaurocholsäure, ausgezeichnet. Die verschiedenen Gallensäuren zeigen bezüglich ihres bitteren Geschmackes und ihres Verhaltens gegen Zucker und Schwefelsäure (s. unten Gallensäurereaction) eine grosse Uebereinstimmung. Gemeinsam ist ihnen ferner, dass sie durch Kochen mit Barytwasser in stickstoff- und schwefelfreie Säuren und in Amidosäuren gespalten werden.

Ausser den Gallenpigmenten und den Salzen der Gallensäuren enthält die Galle noch Cholesterin (s. S. 488), Cholin (s. S. 489), Lecithin und seine Zersetzungsproducte (s. S. 489), Schleim, Fette, fettsaure Salze, Spuren von Harnstoff, sowie von anorganischen Salzen: Chlornatrium, Chlorkalium, Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumphosphat, geringe Mengen von Eisen, Mangan und Kieselsäure.

Von den Gallen der verschiedenen Thiere hat nur die Ochsengalle eine arzneiliche Anwendung gefunden, und zwar einfach eingedickt als *Fel tauri inspissatum*, befreit von Schleim und Farbstoff als *Fel tauri depuratum siccum*.

Eingedickte Ochsengalle.

Fel tauri inspissatum.

Zur Darstellung dieses Präparats dampfe man erwärmte und durch Leinwand colirte, frische Ochsengalle in einem Porcellangefässe im Dampfbade, ohne starkes Umrühren, zur Extractconsistenz ein.

Die eingedickte Ochsengalle bildet eine bräunlich-grüne, gallenartig riechende, intensiv bitter schmeckende, extractartige Masse, welche sich klar in Wasser mit grünlicher Farbe löst. Sie enthält die gesammten, im Vorstehenden namhaft gemachten Gallenbestandtheile.

Gereinigte Ochsengalle.

Fel tauri depuratum siccum, Natrium choleïnicum.

Darstellung. Gleiche Theile frischer Ochsengalle und Alkohol von 90 bis 91 Proc. werden gemischt, die Mischung nach 12stündigem Stehen filtrirt, das Filtrat von Alkohol befreit und der wässerige Rückstand unter Umschütteln mit soviel reiner Thierkohle versetzt, dass eine der Mischung entnommene und filtrirte Probe nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Hierauf werde die Masse filtrirt, die Kohle mit Wasser etwas nachgewaschen und das Filtrat

durch Eindampfen im Wasserbade in ein trocknes Pulver verwandelt. Ausbeute etwa 7 Proc. der frischen Galle.

Die derartig gereinigte Galle, welche alle Bestandtheile der Ochsengalle, mit Ausnahme des Schleims und der Gallenpigmente, besonders aber die Natrium- und Kaliumsalze der Glycochol- und Taurocholsäure enthält, bildet ein gelblich-weisses, hygroskopisches, in Wasser und Alkohol mit gelblicher Farbe lösliches Pulver von etwas gallenartigem Geruche und anfangs süsslichem, dann intensiv bitterem Geschmacke. Versetzt man die Lösung der gereinigten Galle in absolutem Alkohol mit wasserfreiem Aether, so scheidet sich ein harzartiger Niederschlag aus, der sich nach und nach unter der darüberstehenden Flüssigkeit in grosse Gruppen glänzender, sternförmig vereinigter Nadeln umwandelt. Diese sogenannte krystallisirte Galle besteht aus einem Gemische von glycocholsaurem und taurocholsaurem Natrium.

Fügt man zu einer Auflösung der gereinigten Galle, die nur eine Spur davon zu enthalten braucht, $^2/_3$ des Volums concentrirter Schwefelsäure derartig zu, dass sich die Mischung nicht über 60° C. erwärmt und setzt dann unter Umschütteln drei bis fünf Tropfen einer Lösung von 1 Thl. Rohrzucker in 4 bis 5 Thln. Wasser zu, so färbt sich die Flüssigkeit sehr schön violett. Die Reaction bleibt die gleiche, wenn die Zuckerlösung der Gallelösung vor der Schwefelsäure zugesetzt wird: Pettenkofer'sche Gallensäurereaction —.

Gallseife. Die zur Reinigung von Seidenzeug etc. dienende Gallseife besteht aus einem Gemische von frischer Ochsengalle mit neutraler Seife. Gewöhnlich wird dieselbe bereitet durch Mischen von 2 Thln. fester, neutraler Seife mit 1 Thl. Ochsengalle, unter Anwendung von Wärme. Häufig enthält die Gallseife auch etwas Terpentin, Zucker und Honig.

Glycocholsäure: $C^{26}H^{43}NO^6$, wird aus gereinigter Ochsengalle (s. oben) gewonnen, indem man deren wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sich eine starke milchige Trübung zeigt, und sie hierauf der Ruhe überlässt. Nach 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit mit einem Magma feiner Nadeln von Glycocholsäure erfüllt, welche durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser zu reinigen sind. Die Taurocholsäure bleibt hierbei in Lösung. Die Trennung beider Säuren kann auch derartig bewirkt werden, dass man die wässerige Lösung der gereinigten Galle mit Bleiacetatlösung ausfällt, den aus glycocholsaurem Blei bestehenden Niederschlag sammelt, auswäscht, mit siedendem Alkohol von 85 Proc. auszieht und diese Lösung noch heiss mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem Filtrate vom ausgeschiedenen Schwefelblei scheidet sich, nach Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung, die Glycocholsäure allmälig in Krystallen aus. Aus dem Filtrate des Bleiacetatniederschlages kann die Taurocholsäure durch Bleiessig in Gestalt ihres Bleisalzes abgeschieden werden.

Die Glycocholsäure bildet feine, weisse, bittersüss schmeckende, sauer reagirende Nadeln, die zusammengedrückt zu einer glänzenden, papierähnlichen Masse zusammenschwinden. In kaltem Wasser ist sie nur wenig löslich, leicht löslich aber in heissem Wasser und in Alkohol. Ihre Lösungen sind rechtsdrehend. Beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung bleibt die Glycocholsäure als harzartige Masse zurück. Sie ist eine einbasische Säure, deren Alkalisalze

in Wasser leicht löslich sind; die Metallsalze sind in Wasser unlöslich. Durch Kochen mit Kalilauge oder mit Barytwasser wird sie in Glycocoll: $C^2H^5NO^2$, und in Cholsäure: $C^{24}H^{40}O^5$, gespalten:

$$C^{26}H^{43}NO^6 + H^2O = C^{24}H^{40}O^5 + C^2H^5NO^2.$$

Durch Kochen mit Säuren wird die gleiche Zersetzung bewirkt, jedoch wird die gebildete Cholsäure dabei unter Wasserabspaltung in das amorphe, harzartige, in Wasser und Alkohol unlösliche, in Aether schwer lösliche Dyslysin: $C^{24}H^{36}O^3$, verwandelt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letzteres wieder in cholsaures Kalium über.

Die Cholsäure oder Cholalsäure: $C^{24}H^{40}O^5$, krystallisirt mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in farblosen, glänzenden, leicht verwitternden Quadratoctaëdern, die fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Die Cholsäure, das Dyslysin und die Glycocholsäure liefern die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction (s. oben).

Taurocholsäure: $C^{26}H^{45}NSO^7$, ist aus dem aus Ochsengalle durch Bleiessig erhaltenen Bleisalze (s. oben) nur schwierig rein darzustellen, da dasselbe darin stets mit glycocholsaurem und fettsaurem Blei gemischt ist. Leichter wird sie aus der Hundegalle, die keine Glycocholsäure enthält, im reinen Zustande erhalten. Die Darstellungsweise der Taurocholsäure entspricht der der Glycocholsäure, nur wird sie durch Bleiessig und schliesslich aus ihrer concentrirten alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Die Taurocholsäure bildet glänzende, nadelförmige, hygroskopische, bitter schmeckende Krystalle, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° C., oder beim Kochen mit Aetzalkalien oder Säuren zerfällt sie in Cholsäure: $C^{24}H^{40}O^5$, und in Taurin: $C^2H^7NO^3S$ oder $C^2H^4(NH^2).SO^3H$, das in farblosen, monoklinen Säulen krystallisirende Amid der Isäthionsäure: $C^2H^4(OH).SO^3H$ (s. S. 204):

$$C^{26}H^{45}NSO^7 + H^2O = C^{24}H^{40}O^5 + C^2H^7NO^3S.$$

Gegen Schwefelsäure und Zucker verhält sie sich wie die Glycocholsäure. Der Glycochol- und Taurocholsäure sehr ähnlich sind die in der Schweinegalle enthaltenen Gallensäuren, die Hyoglycocholsäure: $C^{27}H^{43}NO^5$, und die Hyotaurocholsäure: $C^{27}H^{45}NSO^6$, welche beim Kochen mit Aetzalkalien in Glycocoll, bezüglich Taurin und in Hyocholsäure: $C^{25}H^{40}O^4$, zerfallen. Die in der Gänsegalle enthaltene, der Taurocholsäure ähnliche Chenotaurocholsäure: $C^{29}H^{49}NSO^6$, spaltet sich beim Kochen mit Barytwasser in Taurin und Chenocholsäure: $C^{27}H^{44}O^4$.

Lithofellinsäure: $C^{20}H^{36}O^4$, bildet neben Ellagsäure (s. S. 763) den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegenart. Sie krystallisirt in kleinen, in Wasser unlöslichen Prismen, welche ebenfalls die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction liefern.

Der Nachweis von Gallensäuren in icterischem Harne kann wegen des auch im normalen Harne vorhandenen Indicans (s. S. 778), welches eine weinrothe bis violettrothe Färbung veranlasst, nicht direct mittelst der Pettenkofer'schen Reaction (s. oben) geschehen. Um dieselben mit Sicherheit im Harn nachzuweisen, fällt man nach Hoppe-Seyler den Harn mit Bleiessig und wenig Ammoniak aus, wäscht den Niederschlag mit Wasser, kocht ihn mit Alkohol aus, filtrirt heiss und verdunstet die Lösung des gallensauren Bleis mit einigen Tropfen Sodalösung zur Trockne. Der Rückstand wird alsdann

mit absolutem Alkohol ausgekocht, die erzielte Lösung auf ein kleines Volum verdunstet und hierauf in einem verschliessbaren Gefässe mit viel Aether versetzt. Hierdurch wird das gallensaure Natrium zunächst als amorpher Niederschlag abgeschieden, der sich jedoch oft nach längerem Stehen in Büschel von Krystallnadeln verwandelt. Mit dem auf diese Weise isolirten gallensauren Salze stellt man dann die Pettenkofer'sche Reaction (s. S. 1217) an.

Gallenfarbstoffe. Die eigenthümliche Färbung, welche die Galle der verschiedenen Thiere zeigt, wird besonders durch das Vorhandensein zweier Farbstoffe, des Bilirubins und des Biliverdins bedingt. Andere Gallenfarbstoffe, wie z. B. das Bilifuscin, das Bilihumin und das Biliprasin, finden sich nur in geringer Menge in den menschlichen Gallensteinen. Die Gallenfarbstoffe scheinen sich durch Zersetzung des rothen Blutfarbstoffs zu bilden und zum Theil in naher Beziehung zum Hämatin zu stehen, wenigstens lassen sich Bilirubin und Biliverdin durch Reduction in denselben Farbstoff, das Hydrobilirubin, überführen, welcher unter den gleichen Bedingungen aus Hämatin erzeugt wird. Die Gallenfarbstoffe sind nur zum Theil krystallisirbar. In Wasser sind sie unlöslich, dagegen werden sie leicht von verdünnten Aetzalkalien aufgelöst. Höchst charakteristisch für alle Gallenfarbstoffe ist ihr Verhalten gegen Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält: Gmelin'sche Gallenreaction —. Fügt man zur alkalischen Lösung der Gallenfarbstoffe salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure, oder salpetrigsaures Kalium und Schwefelsäure, so färbt sich die gelbe Lösung zunächst grün, dann blau, violett, rubinroth und endlich schmutzig gelb.

Zur Darstellung der Gallenfarbstoffe dienen gewöhnlich die Gallensteine vom Menschen oder vom Ochsen, in denen dieselben gebunden an Calcium und Magnesium in reichlicher Menge enthalten sind.

Bilirubin: $C^{16}H^{18}N^2O^3$, bildet den Hauptbestandtheil vieler Ochsengallensteine; es findet sich ferner in allen Gallen, besonders den gelben und braunen, sowie im Serum des Pferdeblutes. Es krystallisirt aus Chloroform in rothen, monoklinen Prismen, welche unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. In Aetzalkalien löst es sich leicht auf zu einer tief orangeroth gefärbten Flüssigkeit, welche selbst in sehr verdünntem Zustande die Haut noch gelb färbt. Beim Stehen an der Luft, rascher beim Durchleiten von Sauerstoff nimmt letztere Lösung eine grüne Farbe an in Folge Ueberführung des Bilirubins in Biliverdin. Nascirender Wasserstoff verwandelt das Bilirubin in einen braunrothen Farbstoff, das Hydrobilirubin: $C^{32}H^{40}N^4O^7$ (Urobilin). Der gleiche Farbstoff, welcher fertig gebildet im Harn, in der Menschen- und Hundegalle, sowie in den Fäces vorkommt, entsteht auch bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Biliverdin und auf Hämatin.

Biliverdin: $C^{16}H^{18}N^2O^4$, ist besonders in den grüngefärbten Gallen enthalten. Es bildet ein grünschwarzes Pulver, welches unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, leichter löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist.

Bilifuscin: $C^{16}H^{20}N^2O^4$, kommt nur in sehr geringer Menge in den menschlichen Gallensteinen vor. Es bildet eine fast schwarze, glänzende Masse, die unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und in Aetzalkalien ist. Dem Bilifuscin ist das Biliprasin: $C^{16}H^{22}N^2O^6$, sehr ähnlich; von Alkohol wird es jedoch mit grüner Farbe gelöst, während Bilifuscin mit brauner Farbe in Lösung geht.

Bilihumin bildet das Endproduct der Oxydation aller Gallenfarbstoffe, in alkalischer Lösung, an der Luft. In den Gallensteinen findet es sich als eine schwarzbraune, pulverförmige Masse.

Mit den Gallenfarbstoffen sind zum Theil auch die Farbstoffe der Vogeleierschalen identisch.

Der Nachweis der Gallenfarbstoffe im Harne pflegt gewöhnlich mittelst der Gmelin'schen Gallenreaction geführt zu werden. Zu diesem Zwecke filtrire man den Harn durch dickes Filtrirpapier, entfalte das feuchte Filter auf einer Glasplatte und betupfe es dann mit rauchender Salpetersäure. An den betupften Stellen bildet sich bei Gegenwart von Gallenfarbstoff hierdurch ein Farbenring, der von innen nach aussen gelbroth, violett, blau und grün erscheint. Versetzt man ferner den zu prüfenden Harn mit einem Tropfen einer Lösung von Kaliumnitrit und etwas verdünnter Schwefelsäure, so nimmt er, selbst bei Gegenwart von Spuren von Gallenfarbstoff, eine grüne Färbung an. Auch durch Schichtung einiger Cubikcentimeter schwach gelber Salpetersäure mit der gleichen Menge des zu untersuchenden Harns, lässt sich durch das Auftreten einer blaugrünen Zone das Vorhandensein von Gallenfarbstoff darthun.

Um kleine Mengen von Gallenfarbstoff, besonders in sehr dunkel gefärbten oder in indicanhaltigen Harnen nachzuweisen, mache man dieselben mit Natriumcarbonat oder Natronlauge alkalisch und setze so lange Chlorbaryumlösung zu, als hierdurch noch ein gefärbter Niederschlag entsteht. Icterischer Harn liefert hierbei einen gelben, normaler Harn einen weissen Niederschlag. Kocht man den abfiltrirten Niederschlag mit Alkohol, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt sind, oder mit Natriumcarbonatlösung, so entfärbt sich der Niederschlag und es resultirt eine grün gefärbte Lösung. Auch beim Betupfen des Barytniederschlags mit rauchender Salpetersäure treten die charakterischen Farbenreactionen (s. oben) auf.

Gallensteine. Unter Gallensteinen versteht man Concretionen, welche sich aus der Galle in der Gallenblase oder im Darmcanale abscheiden. Sie bestehen aus einem Gemische von Cholesterin mit Gallenfarbstoffen (zum Theil an Calcium und Magnesium gebunden), Fett, Schleim, Erdphosphaten und Carbonaten etc. Die Farbe, Beschaffenheit, Form und Grösse der menschlichen Gallensteine ist eine sehr verschiedene. Die krystallinischen bestehen fast nur aus Cholesterin*); sie sind leicht zu pulvern, sind nur wenig gefärbt, glänzen auf der Schnittfläche und haben einen faserigen, krystallinischen Bruch. Kocht man sie im zerriebenen Zustande mit Alkohol aus, so scheidet sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung das Cholesterin in charakterischen Formen (s. Fig. 93) ab. Zur weiteren Charakterisirung des Cholesterins dient sein Schmelzpunkt (145° C.) und sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure (s. S. 489), welches auch unter dem Mikroskope beobachtet werden kann. Auch

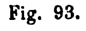
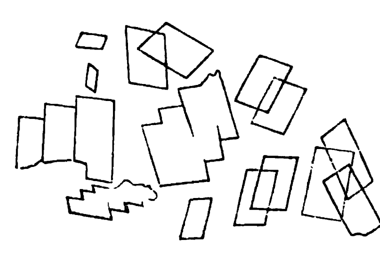


Fig. 93.



Cholesterin (200 fache Vergrösserung).

*) Um das Cholesterin im Harne nachzuweisen, in welchem es sich bei Chylurie neben Fett findet, schüttelt man denselben direct oder nach vorhergegangenem Eindampfen mit alkoholfreiem Aether aus und lässt den Auszug verdunsten. Lässt sich

die nicht krystallinischen, glatten, gelblichweissen Gallensteine von seifenartigem Glanze, welche beim Menschen am häufigsten vorkommen, bestehen im Wesentlichen aus Cholesterin. In einzelnen Gallensteinen lassen sich auch abwechselnde Schichten von Cholesterin und Gallenpigmenten beobachten. Gallenconcretionen, die nur aus Gallenpigmenten, hauptsächlich aus Bilirubinkalk, bestehen, kommen beim Menschen nur selten vor, während die Rindsgallensteine meist diese Beschaffenheit haben. Letztere bilden dunkelrothbraune oder dunkelgrüne, zuweilen metallisch glänzende, leicht zerreibliche Massen.

Die Anwesenheit der Gallenpigmente lässt sich in den Gallensteinen leicht nachweisen, indem man sie zerreibt, das Pulver mit Natriumcarbonatlösung oder verdünnter Natronlauge auskocht und mit letzterer Lösung dann die Gmelin'sche Gallenreaction (vergl. oben) ausführt.

U. Humussubstanzen.

Als Humus- oder Huminsubstanzen bezeichnet man einestheils die bei der Fäulniss und Verwesung vieler organischer Substanzen, besonders abgestorbener Pflanzen, entstehenden braunen oder schwarzen, wenig charakterisirten Producte, die gemengt mit verwitterten oder angeschwemmten Gesteinsarten die pflanzentragende Schicht, die Humusschicht, der Erdoberfläche bilden, anderentheils auch alle braunen oder schwarzen, unkrystallisirbaren und chemisch nicht weiter zu definirenden Producte, welche bei den verschiedenartigsten chemischen Reactionen, wie z. B. bei der Einwirkung von Säuren oder Aetzalkalien auf Kohlehydrate, Eiweissstoffe etc., entstehen. Die Humussubstanzen finden sich in grosser Menge in der Ackererde, im Torfe, in der Braunkohle, im Dünger, im faulen Holze und anderen vermoderten Pflanzentheilen, in vielen Quellwässern und deren ockerartigen Absetzen etc. Da die Humussubstanzen meist den Charakter schwacher Säuren tragen, so können sie den erwähnten Substanzen durch verdünnte Aetzalkalilösung entzogen und zum Theil aus den hierbei resultirenden braunschwarzen Lösungen durch Zusatz von Säuren wieder abgeschieden werden. Je nach dem Materiale, aus welchem die Humussubstanzen entstanden sind, zerfallen sie in stickstofffreie und in stickstoffhaltige. Von beiden Körperklassen sind jedoch die Zusammensetzungen und die Eigenschaften nur in vereinzelten Fällen etwas näher festgestellt. Gewöhnlich genügen rein äusserliche Merkmale, wie Farbe, Löslichkeit, Unkrystallisirbarkeit und Mangel

---

das Cholesterin in dem Verdunstungsrückstande nicht direct durch das Mikroskop erkennen, so kocht man ihn zur Verseifung des beigemengten Fettes auf dem Wasserbade einige Zeit mit alkoholischer Kalilauge, verdunstet hierauf die Lösung, löst die gebildete Seife in Wasser und schüttelt die Lösung abermals mit Aether aus. Den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung löst man alsdann in siedendem Alkohol und überlässt das genügend concentrirte Filtrat der freiwilligen Verdunstung.

Mit dem Cholesterin zeigen eine gewisse Aehnlichkeit das Ambraïn der Ambra, eines aus dem Darmcanale der Pottwale stammenden Productes; das Castorin des Castoreums (Biebergeils) und das Excretin: $C^{10}H^{36}O$, der menschlichen Fäces.

an charakteristischen Eigenschaften, um einen Körper als humusartig zu bezeichnen.

Zu den Humussubstanzen zählen die braunschwarzen, als Ulmin, Ulminsäure, Geïnsäure, Humin, Huminsäure, Humussäure bezeichneten Stoffe, welche theils bei der Einwirkung von Säuren und Aetzalkalien auf die Kohlehydrate entstehen, theils fertig gebildet bereits in der Ackererde, dem Torfe etc. enthalten sind. Es zählt dazu ferner die Quellsäure (Krensäure), eine hellgelbe, amorphe, in Wasser lösliche, sauer reagirende Substanz, welche sich in manchen Quellwässern und den daraus abgeschiedenen ockerartigen Massen findet, sowie die die Quellsäure häufig begleitende, braune, amorphe, in Wasser schwer lösliche Quellsatzsäure (Apokrensäure).

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

C.

(Siehe auch unter K.)

D.

E.

G.

H.

I.

J.

K.

(Siehe auch unter C.)

N.

O.

P.

Q.

R.

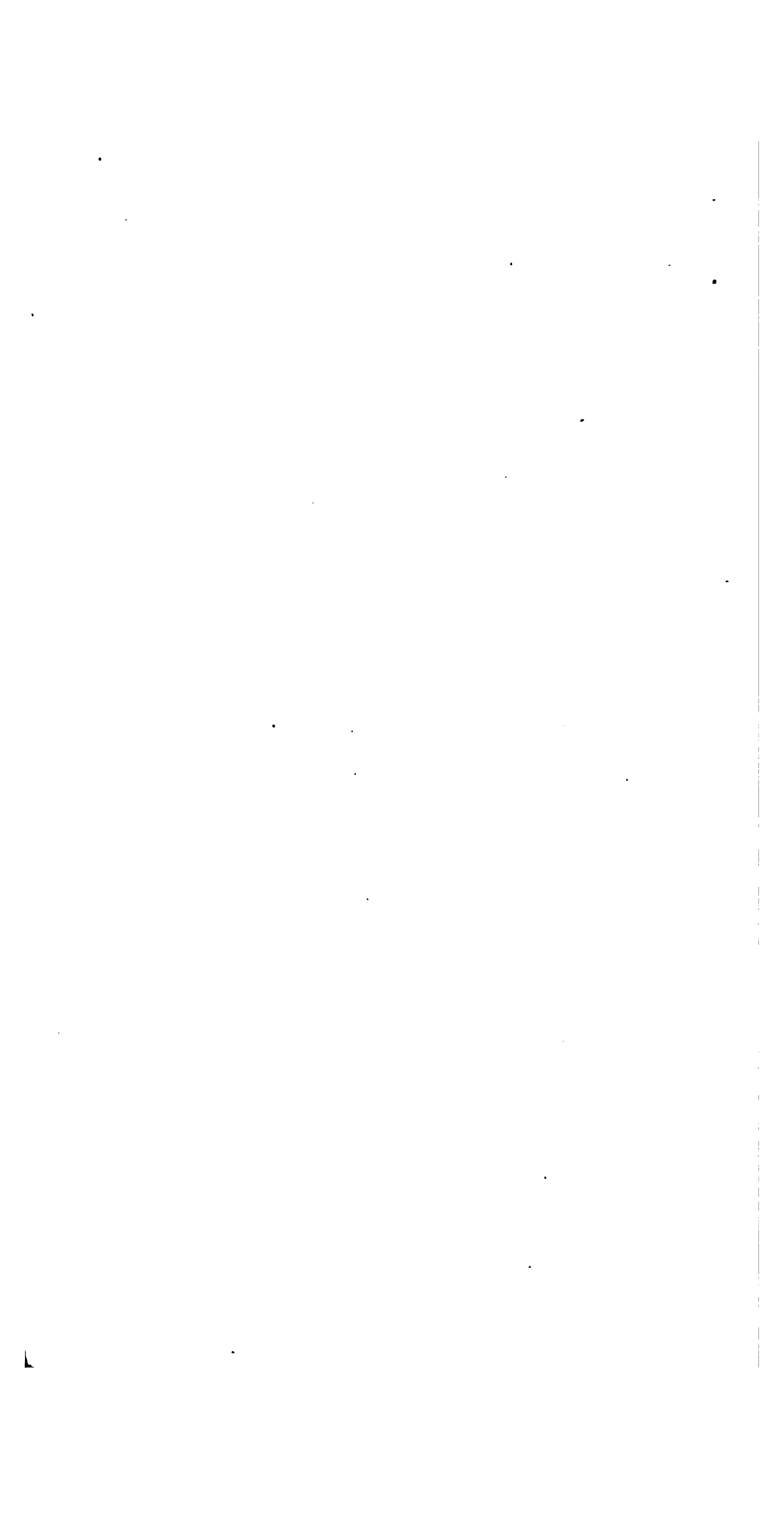
S.

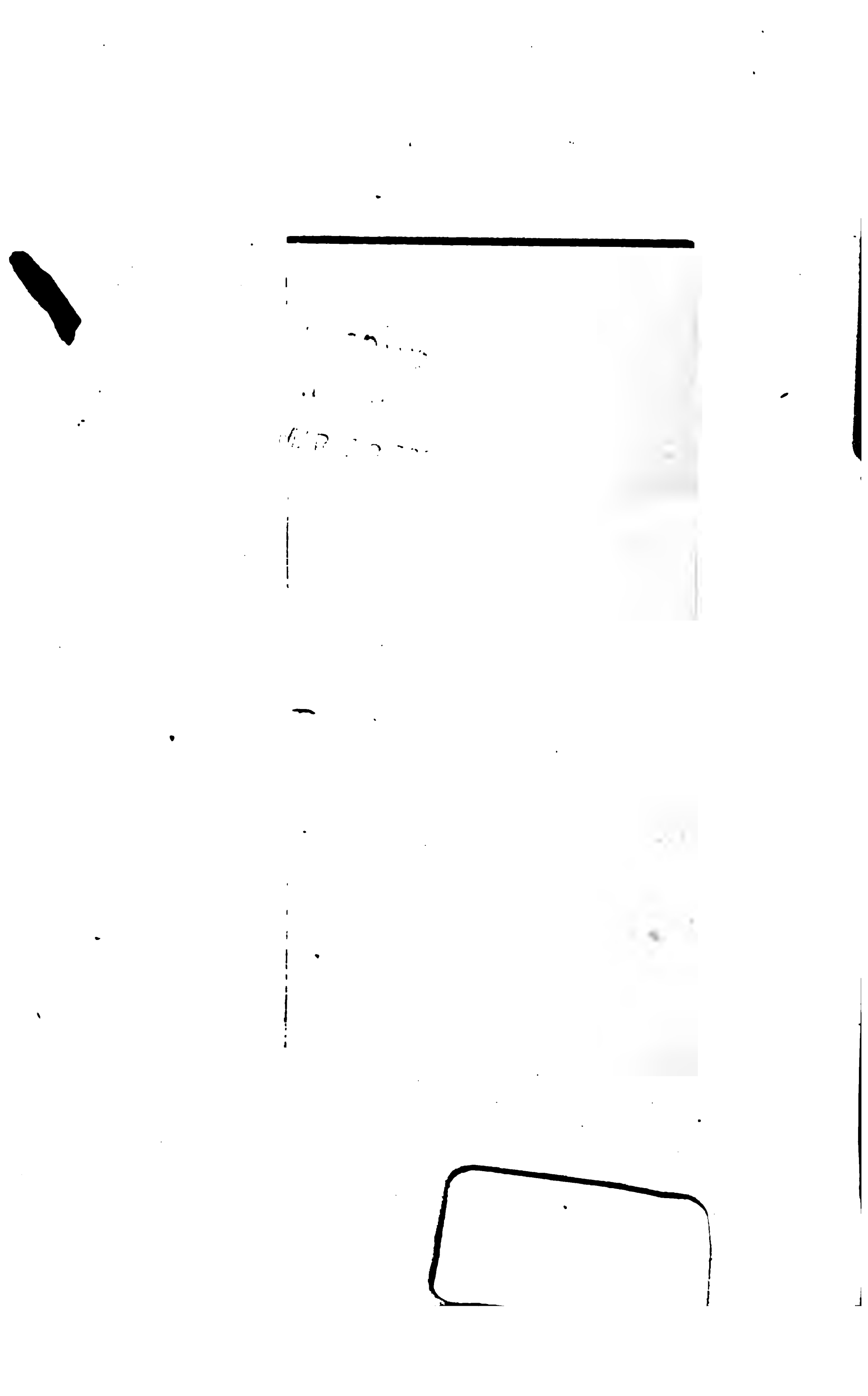
W.

X.

Y.

Z.





von *Alpinia Galanga*. Zur Darstellung dieser Verbindungen wird die Galan
wurzel mit Alkohol von 90 Proc. erschöpft, der Alkohol von den Auszügen
destillirt, der honigdicke Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttel
diesen Auszügen der Aether abdestillirt und der Rückstand nach
mischen mit wenig Wasser der Krystallisation überlassen. Der
Tagen entstandene Krystallbrei wird alsdann mit dem gleichen V
form verdünnt, durch Absaugen von der Mutterlauge befreit,
rückbleibende Masse mit kaltem Alkohol von 50 Proc. ang
abgesogen und gepresst. Das etwa 0,3 bis 0,5 Proc. der ang
menge betragende Rohproduct ist hierauf zunächst aus
und dann aus der 30- bis 40 fachen Menge siedenden
umzukrystallisiren. Beim Erkalten letzterer Lösung
Kämpferid aus, wogegen Alpinin und Galangin in
Verbindungen scheiden sich aus, wenn die zum
mit 1/5 ihres Gewichtes heissen Wassers versetzt
laugen befinden sich noch beträchtliche Menge
vom Galangin durch wiederholte Umkrystal
Alkohol, in welchem das letztere schwer lösli
ständige Reinigung der Einzelbestandtheile
aus Alkohol von 90 Proc.

Das Kämpferid: $C^{16}H^{12}O^{6} + H^{2}O$
bei 221 bis 222° C. schmelzenden Nadel
löslich in siedendem Alkohol, Aethe
90 Proc. löst 1/400 seines Gewichtes
centrirte Schwefelsäure lösen es
einiger Zeit blaue Fluorescenz.
Kämpferids olivengrün; Silberlö
dasselbe in der Wärme reduc
amorphe, schwer lösliche Ve
von 1,18 specif. Gew. wird e

Das Galangin: C^{15}
in hellgelben, verwitternd
aus. Aus Alkohol von
beständigen Nadeln.
und Chloroform, leic
es bei 15° C. 68 Th
ätzende Alkalien,
Kupferlösung ver
Schwefelsäure z
1,18 und schm

Alpinin
zende Nadel

Meth
des alko
anderen
der Um
kohle,
Cubeb
in Alkoh
violetter

Gleichartigkeit zu kochen, dann mit Schwefelsäure stark anzusäuern und wie oben erörtert zu behandeln.

Die Brauchbarkeit von Cantharidenöl, Cantharidenpflaster und Cantharidentinctur ergiebt sich unmittelbar durch die Farbe, den Geruch und vor Allem durch die stark blasenziehende Wirkung.

Zur Gruppe der sogenannten Bitterstoffe zählen vorläufig auch die nachstehenden, bis jetzt nur sehr wenig charakterisirten Verbindungen: Der Abietit: $C^6H^8O^3$, ein mannitähnlicher Bestandtheil der Weisstanne; das extractartige, stickstoffhaltige Achilleïn und die Achilleasäure (Aconitsäure?) der *Achillea Millefoleum;* das in Nadeln krystallisirende Adansonin der Rinde von *Adansonia digitata;* das Alkornin der Rinde von *Alchornea latifolia;* das Andirin des Holzes von *Andira anthelmintica;* das in Nadeln krystallirende Angusturin (Cusparin) der Rinde von *Galipea officinalis;* das amorphe Antirrhin (Antirracrin) des *Antirrhinum majus;* die valeriansäureähnliche Antirrhinsäure der *Digitalis purpurea, D. grandiflora, Linaria vulgaris, Antirrhinum Cymbalaria* etc.; das amorphe Aporetin, Erythroretin und Phaeoretin der Rhabarberwurzel; das amorphe Aristolochin, die Aristolochiasäure und das Clematidin der *Aristolochia Clematitis;* das amorphe Avornin der Rinde von *Rhamnus frangula;* das Baphiin: $C^{24}H^{20}O^8$, des Holzes von *Baphia nitida;* das in röthlichen Blättchen krystallisirende Becuibin des Saftes der frischen Rinde von *Myristica Bicuhiba;* das harzartige Caïlcedrin der Rinde von *Swietenia senegalensis;* die extractartige Calcitrapasäure der *Centaurea Calcitrapa;* das amorphe Calendulin der Blüthen von *Calendula officinalis;* das amorphe Californin der *China californica;* das in gelben, bei 240° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Calicin: $C^{18}H^{12}O^5$, der Flechte *Calycium chrysocephalum,* welches in naher Beziehung zur Vulpinsäure (s. S. 908) steht; das Canellin der Rinde von *Canella alba;* das firnisartige Carapin der Rinde von *Carapa guianensis;* das Cassin der Rinde von *Cassia fistula;* das krystallisirbare Ceratophyllin und Physodin der *Parmelia ceratophylla;* das nadelförmige Ceroxylin: $C^{20}H^{32}O$, des Harzes von *Ceroxylon Andicola;* das nadelförmige Chimaphilin der Blätter von *Pyrola umbellata;* das Characin und Palmellin der Landalgen; das krystallisirbare Coccognin: $C^{20}H^{22}O^8$, der Samen von *Daphne Mezereum;* das harzartige Copalchin der Rinde von *Croton Pseudochina;* das in Nadeln krystallisirende Cornin der Wurzelrinde von *Cornus florida;* das krystallinische Crataegin der Rinde von *Crataegus oxyacantha;* das krystallisirbare Crepin der blühenden *Crepis foetida;* das krystallinische Diosmin der Blätter von *Diosma crenata;* das warzenförmige Erucin der Samen von *Sinapis alba;* das Esenbeckin und andere Bitterstoffe der Rinde von *Esenbeckia febrifuga;* das Evonymin der Samen von *Evonymus europaeus;* das amorphe Feuillin der Samen von *Feuilla cordifolia;* das saponinähnliche Ficarin der Knollen und Blätter von *Ficaria ranunculoïdes;* das krystallisirbare Gardenin: $C^5H^5O^2$, des Dakamaligummi; das amorphe Gaultherin der Rinde von *Betula lenta;* das amorphe Geraniin der Wurzeln verschiedener Geraniumarten; das amorphe Geumbitter, Geïn, der Wurzel von *Geum urbanum;* das krystallisirbare Glycyphyllin: $C^{13}H^{14}O^6 + 3H^2O$, der Blätter von *Smilax glycyphylla;* das Granatin der Schalen der Granatfrüchte und der Granatwurzelrinde; das amorphe Guacin der Blätter von *Micania Guaco;* die krystallinische Hederinsäure: $C^{15}H^{26}O^4$ (?), der Samen von *Hedera Helix;* das nadelförmige Heraclin: $C^{32}H^{22}O^{10}$, der Samen von *Heracleum giganteum;* das krystallinische Hurin des Milchsaftes von *Hura crepitans;* das amorphe Hyaenanchin der Fruchtschalen von *Hyaenanche globosa;* das amorphe Hyoscipicrin, Hyoscerin,

denen, die Löslichkeit des Weinfarbstoffes in verdünntem Alkohol verursachenden Pflanzensäuren und dem Weinfarbstoffe selbst obwaltet, anderentheils durch eine Veränderung, welche die Extractivstoffe und die anderen Bestandtheile des Weines im Laufe der Zeit bezüglich der Farbe und der sonstigen Beschaffenheit erleiden.

I. Zur Darstellung des Weinfarbstoffes zieht man die mit Wasser gut ausgewaschenen, blauen Weinbeerschalen mit essigsäurehaltigem Wasser aus, fällt die Lösung mit basischem Bleiacetat, suspendirt den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag in Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff. Das entstandene Schwefelblei, welchem die überwiegende Menge des Weinfarbstoffes beigemengt ist (ein Theil desselben geht durch die freigemachten organischen Säuren in Lösung), wird alsdann gesammelt, ausgewaschen und mit essigsäurehaltigem Alkohol extrahirt. Die erzielte blutroth gefärbte Lösung wird hierauf im Wasserbade verdunstet und der verbleibende, indigblau gefärbte Rückstand noch durch Auskochen mit Aether von beigemengtem Fette befreit. In gleicher Weise lässt sich der Weinfarbstoff auch aus Bordeaux- und anderen Rothweinen darstellen.

II. Der Rothweinfarbstoff kann aus obigem Bleiniederschlage auch derartig isolirt werden, dass man denselben nach dem Auswaschen trocknet, pulverisirt und im Verdrängungsapparate (s. S. 760) zunächst mit Aether, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, und alsdann mit reinem Aether extrahirt. Der auf diese Weise von Weinsäure, Gerbsäure, Fett etc. befreite Bleiniederschlag wird hierauf getrocknet, mit heissem Alkohol ausgezogen, so lange dieser noch Farbstoff aufnimmt, die Lösungen auf ein kleines Volum eingedampft und der Farbstoff aus dem Rückstande durch Zusatz von viel Wasser gefällt.

Das Oenolin bildet eine fast schwarze, in dünner Schicht indigblaue, amorphe Masse, deren Zusammensetzung nach Glénard der Formel $C^{10}H^{10}O^{5}$ entspricht. In reinem Wasser ist dasselbe unlöslich, dagegen wird es von gerbsäure- und weinsäurehaltigem Wasser gelöst. Das nach I. (Mulder) bereitete, mehr blau gefärbte Oenolin ist in reinem Alkohol und in Aether unlöslich; Alkohol, der eine Spur Essigsäure enthält, löst es dagegen mit blauer, bei mehr Essigsäure mit blutrother Farbe. Das nach II. (Glénard) dargestellte, mehr roth gefärbte Oenolin ist auch in reinem Alkohol, und zwar mit carmoisinrother Farbe löslich. Da die Verschiedenheit in den Eigenschaften dieser Oenoline nur in dem Umstande eine Erklärung findet, dass das eine oder das andere derselben bereits bei der Abscheidung eine Veränderung erlitten hat, so mögen im Nachstehenden nur die Reactionen Erwähnung finden, welche der Farbstoff in notorisch ächtem Rothweine liefert.

Die quantitative Bestimmung des Farbstoffs im Rothweine pflegt gewöhnlich gemeinschaftlich mit der des Gerbstoffs ausgeführt zu werden, und zwar bedient man sich hierzu meist der von Löwenthal angegebenen, von Neubauer verbesserten Methode. Dieselbe beruht darauf, dass ein Gemenge von Gerbstoff und Indigo, bezüglich von Gerbstoff, Indigo und Oenolin derartig von Chamäleonlösung unter Entfärbung oxydirt wird, dass, wenn aller Indigo zerstört, also die blaue Farbe vollständig verschwunden ist, auch aller Gerbstoff und alles Oenolin oxydirt ist, mithin der Endpunkt der Einwirkung leicht erkannt werden kann. An Lösungen sind hierzu erforderlich:

1) eine Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 6 Liter Wasser;

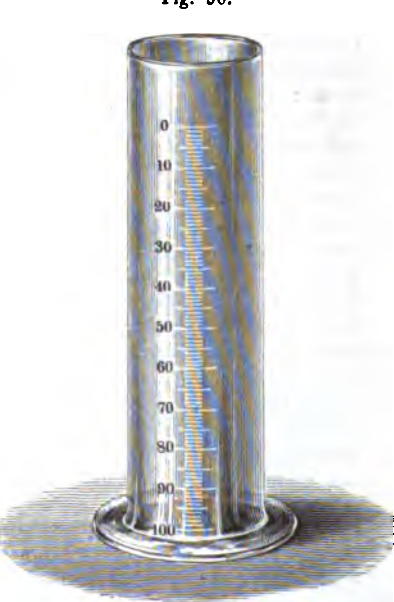
2) eine Lösung von 2 g reinsten, bei 100° C. getrockneten Tannins in 1000 ccm Wasser;

3) eine Lösung von 30 g teigförmigen, reinen Indigocarmins (frei von Indigroth) in Wasser, verdünnt zu 1000 ccm Flüssigkeit. Zur Prüfung der Indig-

An Stelle des Soxhlet'schen Extractionsapparates lässt sich auch der durch Fig. 89 a. v. S. illustrirte, leicht selbst zu construirende Apparat verwenden. Die zu extrahirende, zerriebene Masse wird hier in das unten offene, durch einen losen Stopfen von fettfreier Watte verschlossene Einsatzrohr *b* gethan und letzteres alsdann auf einem Scheibchen Drahtnetz oder auf einem Blechringe in dem Extractionscylinder *a* derartig placirt, dass es die untere Oeffnung *c* desselben nicht verschliesst. Nachdem man in das genau gewogene Kochfläschchen *d* etwa 50 ccm wasserfreien Aethers gethan und den Apparat mit einem Rückflusskühler mit etwas weitem Kühlrohre in Verbindung gebracht hat, erhitzt man den Aether im Wasserbade auf 50 bis 60° C. und führt durch den Aether, welcher auf die zu extrahirende Substanz aus dem Kühler tropft, das vorhandene Fett allmälig in Lösung über. Zur vollständigen Entfettung ist jedoch längere Zeit (mehrere Stunden) als bei Anwendung des Soxhlet'schen Apparates erforderlich. Die weitere Behandlung der erzielten Fettlösung geschieht wie oben erörtert ist. Es ist zu beachten, dass die zu extrahirende Masse das Extractionsrohr *b* nicht zu fest anfülle, da in diesem Falle sich leicht Canäle durch dieselbe bilden und in Folge dessen die Entfettung keine vollständige ist.

7. Rahmgehalt. Um die Rahmmenge zu bestimmen, welche eine Milch abzuscheiden im Stande ist, füllt man dieselbe in einen 4 ccm weiten, 100 ccm fassenden, graduirten Cylinder, lässt sie 24 Stunden bei mittlerer Temperatur (15° C.) stehen und sieht dann zu wie viel Raumtheile Rahm sich auf der Milch befinden. Gewöhnlich benutzt man zu diesem Zwecke das Cremometer von Chevallier (Fig. 90), welches, bis zum 0-Punkte mit Milch angefüllt, direct gestattet die Raumtheile Rahm an der daran befindlichen Scala abzulesen. Gute ganze Milch scheidet gewöhnlich 10 bis 14 Proc., Marktmilch 6 bis 8 Proc. Rahm ab. Die Bestimmung der Rahmmenge hat für die Beurtheilung der Milch nur einen untergeordneten Werth, da ein hoher Rahmgehalt nicht mit Sicherheit auch einen hohen Fettgehalt bedingt und umgekehrt.

Fig. 90.



8. Milchzucker. Ueber die quantitative Bestimmung des Milchzuckers in der Milch s. S. 659.

9. Asche. Zur Bestimmung des Aschengehaltes dampft man 25 g der zu prüfenden Milch in einem Platintiegel nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure im Wasserbade zur Trockne ein, verkohlt den Rückstand vollständig, zieht die verkohlte Masse mehrmals mit heissem Wasser aus und giesst jedesmal die erzielte Lösung von der Kohle klar ab. Die im Tiegel verbleibende Kohle wird alsdann nach abermaligem Trocknen durch starkes Glühen weiss gebrannt, hierauf der wässerige Auszug nach und nach zugesetzt, ver-

dampft, der Rückstand schwach geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Die directe Einäscherung der eingedampften Milch liefert häufig ungenaue Resultate, da durch die hohe Temperatur, welche die Verbrennung der ausgeschiedenen Kohle erfordert, etwas Chlornatrium verflüchtigt wird.

b. Abgekürzte Milchanalyse.

Für die polizeiliche Controle der Marktmilch ist es nothwendig die Milch mittelst Methoden zu prüfen, welche, unbeschadet der Genauigkeit, innerhalb sehr kurzer Zeit und zwar möglichst ohne Laboratorium und ohne Schulung in chemischen Arbeiten ausgeführt werden können. Die in diesem Sinne brauchbaren Methoden bestehen in einer Prüfung der Reaction, einer Bestimmung des specifischen Gewichts und weiter in einer Ermittelung des Fettgehaltes.

1. Reaction. Wie bereits S. 1193 erwähnt, ist die Reaction der Milch eine amphotere, d. h. normale Milch verändert sowohl empfindliches blaues, als auch empfindliches rothes Lackmuspapier. Wendet man nur violettgefärbtes Lackmuspapier (s. S. 1155) zur Prüfung an, so wird dieses durch normale Milch keine Veränderung erleiden.

2. Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht der normalen Milch schwankt bei 15° C. zwischen 1,029 und 1,033, im Mittel beträgt es 1,0317; das specifische Gewicht der abgerahmten oder sogenannten blauen Milch schwankt zwischen 1,0325 und 1,0365, es beträgt im Mittel 1,0345. Wird die Milch mit Wasser verfälscht, so muss sie eine Erniedrigung des specifischen Gewichtes erleiden, wird sie dagegen mehr oder minder stark abgerahmt, so muss das specifische Gewicht eine Erhöhung erfahren. In beiden Fällen wird also eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes wesentliche Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Milch liefern. Die durch Wasserzusatz bedingte Verminderung des specifischen Gewichtes beträgt für normale und für abgerahmte Milch:

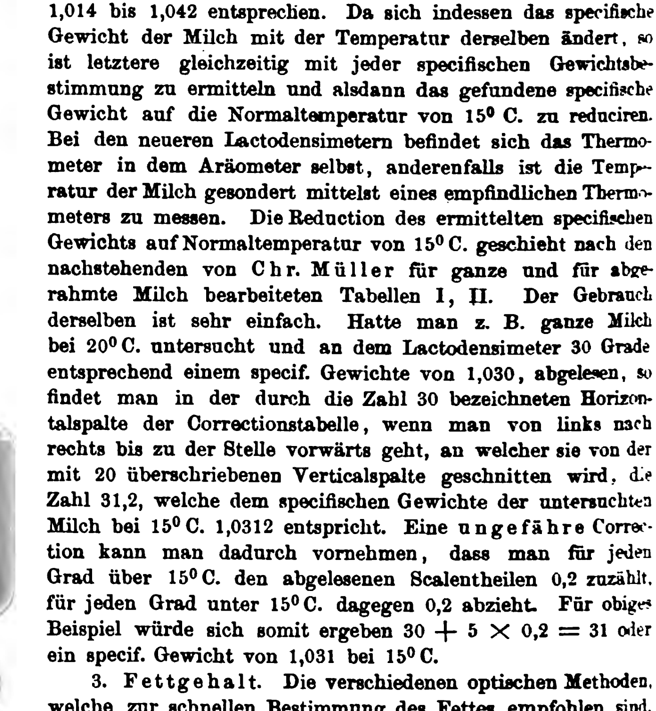
	Normale Milch	Abgerahmte Milch
rein	1,029 bis 1,033	1,0325 bis 1,0365
$^1/_{10}$ Wasser . .	1,026 bis 1,029	1,029 bis 1,0325
$^2/_{10}$ „ . .	1,023 bis 1,026	1,026 bis 1,029
$^3/_{10}$ „ . .	1,020 bis 1,023	1,0225 bis 1,026
$^4/_{10}$ „ . .	1,017 bis 1,020	1,0195 bis 1,0225
$^5/_{10}$ „ . .	1,014 bis 1,017	1,016 bis 1,0195

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch wird nur dann unmittelbar keinen Anhalt liefern, wenn gleichzeitig Abrahmung und Verdünnung mit Wasser stattgehabt hat. Eine solche, nach zwei Richtungen hin verfälschte, unter Umständen das normale specifische Gewicht zeigende Milch wird sich jedoch, abgesehen von dem niedrigen specifischen Gewichte der blauen Milch, welche dieselbe nach der Abrahmung liefert, leicht durch das Aeussere, die bläulich-weisse Farbe und durchscheinende Beschaffenheit, zu erkennen geben. Letzteres wird sich besonders bemerkbar machen, wenn man einen Tropfen auf einen geschwärzten Untergrund fallen lässt und die Färbung desselben mit der eines Tropfens normaler Milch vergleicht. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes erscheint die Milch als verdächtig, wenn sich ihr specifisches Gewicht bei 15° C. wesentlich von 1,0317 entfernt, sie ist mit hoher Wahrscheinlichkeit als gefälscht zu betrachten, wenn ihr specifisches Gewicht

bei 15° C. unter 1,029 oder über 1,033 beträgt. Findet sich bei der Marktcontrole eine Milch, welche bei 15° C. ein unter oder über jenen Grenzzahlen liegendes specifisches Gewicht zeigt, so ist dieselbe von Seiten des Controlirenden zu beanstanden und von derselben eine etwas grössere Probe behufs weiterer Untersuchung, besonders behufs Bestimmung des Fettgehaltes zu entnehmen.

Zur Ermittelung des specifischen Gewichtes der Milch kann jedes genau gearbeitete Aräometer, ebenso auch das Pyknometer und die Mohr'sche Wage dienen. Das verbreitetste und besonders für die Marktcontrole geeignete derartige Instrument ist das Lactodensimeter von Quevenne und Müller (Fig. 91). Letzteres ist ein Aräometer, an welchem sich die specif. Gewichte von 1,014 bis 1,042 direct ablesen lassen. Auf der Scala desselben sind jedoch nur je die zweite und dritte Decimale verzeichnet, so dass also die Zahlen 14 bis 42 einem specif. Gewichte von 1,014 bis 1,042 entsprechen. Da sich indessen das specifische Gewicht der Milch mit der Temperatur derselben ändert, so ist letztere gleichzeitig mit jeder specifischen Gewichtsbestimmung zu ermitteln und alsdann das gefundene specifische Gewicht auf die Normaltemperatur von 15° C. zu reduciren. Bei den neueren Lactodensimetern befindet sich das Thermometer in dem Aräometer selbst, anderenfalls ist die Temperatur der Milch gesondert mittelst eines empfindlichen Thermometers zu messen. Die Reduction des ermittelten specifischen Gewichts auf Normaltemperatur von 15° C. geschieht nach den nachstehenden von Chr. Müller für ganze und für abgerahmte Milch bearbeiteten Tabellen I, II. Der Gebrauch derselben ist sehr einfach. Hatte man z. B. ganze Milch bei 20° C. untersucht und an dem Lactodensimeter 30 Grade entsprechend einem specif. Gewichte von 1,030, abgelesen, so findet man in der durch die Zahl 30 bezeichneten Horizontalspalte der Correctionstabelle, wenn man von links nach rechts bis zu der Stelle vorwärts geht, an welcher sie von der mit 20 überschriebenen Verticalspalte geschnitten wird, die Zahl 31,2, welche dem specifischen Gewichte der untersuchten Milch bei 15° C. 1,0312 entspricht. Eine ungefähre Correction kann man dadurch vornehmen, dass man für jeden Grad über 15° C. den abgelesenen Scalentheilen 0,2 zuzählt, für jeden Grad unter 15° C. dagegen 0,2 abzieht. Für obiges Beispiel würde sich somit ergeben $30 + 5 \times 0,2 = 31$ oder ein specif. Gewicht von 1,031 bei 15° C.

Fig. 91.

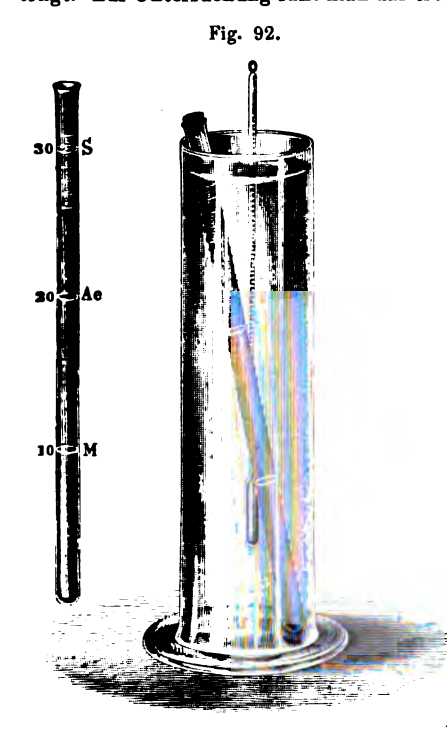


3. Fettgehalt. Die verschiedenen optischen Methoden, welche zur schnellen Bestimmung des Fettes empfohlen sind, basiren darauf, dass einestheils die Milch um so undurchsichtiger ist, je mehr sie Fett enthält, und anderentheils dass nach dem grösseren oder geringeren Fettgehalte der Milch derselben auch eine grössere oder geringere Menge Wasser zugesetzt werden kann, ehe sie durchscheinend wird. Diese Methoden können jedoch nur einen geringen Anspruch auf Genauigkeit machen, da es der Fettgehalt nicht allein ist, welcher die Undurchsichtigkeit der Milch bedingt, sondern das gelöste Casein und Serumalbumin ebenfalls einen gewissen Antheil daran nehmen. Ferner werden zwei Milchsorten von gleichem Fettgehalte nur dann die gleiche Undurchsichtigkeit zeigen, wenn sie in dem gegebenen Raume auch die gleiche

Anzahl von Fettkügelchen der verschiedenen Grössen enthalten, eine Bedingung, die bei dem wechselnden Mengenverhältnisse zwischen kleinen und grossen Fettkügelchen wohl nur selten erfüllt sein dürfte. Schliesslich bedarf die Benutzung der optischen Milchprüfungsapparate auch eines geübten Auges, da häufig je nach der Haltung des Apparates und der Natur des Lichtes die Durchsichtigkeit modificirt wird. Zu diesen Apparaten zählen die Lactoskope von Vogel, Donné, Seidlitz, Reischauer, Feser, Heusner, Mittelstrass und Anderen.

Genauer als mittelst der optischen Milchprüfungsinstrumente lässt sich der Fettgehalt der Milch durch das Marchand'sche Lactobutyrometer ermitteln. Letzteres beruht auf der Thatsache, dass das Fett der Milch durch Alkohol enthaltenden Aether vollständig entzogen und aus dieser Lösung durch weiteren Alkoholzusatz bis auf einen Bruchtheil wieder abgeschieden wird. Die Menge des abgeschiedenen, noch etwas ätherhaltigen Fettes ist natürlich um so grösser, je fettreicher die angewendete Milch war. Das Lactobutyrometer von Marchand besteht aus einer 37 cm langen und 11 mm gleichmässig weiten, an dem einen Ende geschlossenen Glasröhre (Fig. 92). Von dem geschlossenen Ende ab ist das Rohr durch drei rundum laufende, 10 — M, 20 — Ae und 30 — S bezeichnete Theilstriche in drei gleiche, je 10 ccm fassende Theile getheilt, deren oberste Abtheilung noch eine Theilung in $^1/_{10}$ ccm trägt. Zur Untersuchung füllt man das trockne oder mit der zu prüfenden Milch ausgespülte Rohr genau bis zur Marke [10 — M] mit der zu analysirenden Milch, fügt dann genau bis zur Marke [20 — Ae] officinellen Aether zu, verschliesst das Rohr mit einem gut schliessenden Korke und schüttelt die Mischung tüchtig durch, so dass das Ganze eine gleichmässige Masse bildet. Hierauf fügt man der Mischung Alkohol von genau 92 Volumproc. genau bis zur Marke [30 — S] zu, schüttelt die Flüssigkeit abermals tüchtig um und stellt dann das gut verschlossene Rohr in Wasser von 40° C. Nach ein bis zwei Minuten schüttelt man dasselbe von Neuem tüchtig um, lässt es dann noch zehn Minuten eingesenkt in Wasser von 40° C. stehen, senkt es hierauf in Wasser von 20° C. ein und wartet mit dem Ablesen, bis das bei der Abkühlung sich noch ausscheidende Fett aufgestiegen ist und sich mit der bereits vorhandenen Fettschicht vereinigt hat. Aus der Länge der Fettschicht, die man in $^1/_{10}$ ccm an der Theilung des Butyrometers direct abliest, ergiebt sich nach nachstehender, von F. Schmidt und B. Tollens bearbeiteten Tabelle III (s. S. 1206) unmittelbar in Grammen die in 100 ccm der untersuchten Milch enthaltene

Fig. 92.



I. Correctionstabell[e]

Wärmegrade de[r]

Grade am Lactodensimeter	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
14	12,9	12,9	12,9	13,0	13,0	13,1	13,1	13,1	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7	13,8
15	13,9	13,9	13,9	14,0	14,0	14,1	14,1	14,1	14,2	14,3	14,4	14,5	14,6	14,7	14,8
16	14,9	14,9	14,9	15,0	15,0	15,1	15,1	15,1	15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,7	[illegible]
17	15,9	15,9	15,9	16,0	16,0	16,1	16,1	16,1	16,2	16,3	16,4	16,5	16,6	16,7	16,8
18	16,9	16,9	16,9	17,0	17,0	17,1	17,1	17,1	17,2	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8
19	17,8	17,8	17,8	17,9	17,9	18,0	18,1	18,1	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	[illegible]
20	18,7	18,7	18,7	18,8	18,8	18,9	19,0	19,0	19,1	19,2	19,3	19,4	19,5	19,6	19,8
21	19,6	19,6	19,7	19,7	19,7	19,8	19,9	20,0	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	[illegible]
22	20,6	20,6	20,7	20,7	20,7	20,8	20,9	21,0	21,1	21,2	21,3	21,4	21,5	21,6	21,8
23	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	22,0	22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	[illegible]
24	22,4	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23,0	23,1	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	[illegible]
25	23,3	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,8	23,9	24,0	24,1	24,2	24,3	24,5	24,6	[illegible]
26	24,3	24,3	24,4	24,5	24,6	24,7	24,8	24,9	25,0	25,1	25,2	25,3	25,5	25,6	[illegible]
27	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,7	25,8	25,9	26,0	26,1	26,2	26,3	26,5	26,6	[illegible]
28	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,7	26,8	26,9	27,0	27,1	27,2	27,4	27,6	[illegible]
29	27,0	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,7	27,8	27,9	28,1	28,2	28,4	28,6	[illegible]
30	27,9	28,0	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,7	28,8	29,0	29,2	29,4	29,6	[illegible]
31	28,8	28,9	29,0	29,1	29,2	29,3	29,5	29,6	29,7	29,8	30,0	30,2	30,4	30,6	[illegible]
32	29,7	29,8	29,9	30,0	30,1	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31,0	31,2	31,4	31,6	[illegible]
33	30,6	30,7	30,8	30,9	30,9	31,2	31,3	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	[illegible]
34	31,5	31,6	31,7	31,8	31,9	32,1	32,2	32,3	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	[illegible]
35	32,4	32,5	32,6	32,7	32,8	33,0	33,1	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	[illegible]

ìr ganze Milch.

lch nach Celsius.

5	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
0	14,1	14,2	14,4	14,6	14,8	15,0	15,2	15,4	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	16,6	16,8
0	15,1	15,2	15,4	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	16,6	16,8	17,0	17,2	17,4	17,6	17,8
0	16,1	16,3	16,5	16,7	16,9	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9
0	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	20,0
0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	21,0
0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	22,0
0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	23,0
0	21,2	21,4	21,6	21,8	22,0	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1
0	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,2
0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,1	25,3	25,5	25,7	26,0	26,3
0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,1	26,3	26,5	26,7	27,0	27,3
0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0	26,2	26,4	26,6	26,8	27,1	27,3	27,5	27,7	28,0	28,3
0	26,2	26,4	26,6	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,5
0	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2	28,4	28,6	28,8	29,0	29,3	29,5	29,7	30,0	30,3	30,6
0	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,4	29,6	29,9	30,1	30,4	30,6	30,8	31,1	31,4	31,7
0	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,5	31,7	31,9	32,2	32,5	32,8
0	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,4	31,6	31,9	32,2	32,5	32,7	33,0	33,3	33,6	33,9
0	31,2	31,4	31,7	32,0	32,3	32,5	32,7	33,0	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	35,1
0	32,2	32,4	32,7	33,0	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	34,9	35,2	35,5	35,8	36,2
0	33,2	33,4	33,7	34,0	34,3	34,6	34,9	35,2	35,5	35,8	36,0	36,3	36,6	36,9	37,3
0	34,2	34,4	34,7	35,0	35,3	35,6	35,9	36,2	36,5	36,8	37,1	37,4	37,7	38,0	38,4
0	35,2	35,4	35,7	36,0	36,3	36,6	36,9	37,2	37,5	37,8	38,1	38,4	38,7	39,1	39,5

II. Correctionstabel

Wärmegrade

Grade am Lactodensimeter	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
18	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,3	17,3	17,3	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8
19	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	18,3	18,3	18,3	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8
20	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,6	19,7	19,8
21	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2	20,3	20,3	20,3	20,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8
22	21,1	21,1	21,1	21,1	21,2	21,3	21,3	21,3	21,3	21,4	21,5	21,6	21,7	21,8
23	22,0	22,0	22,0	22,0	22,1	22,2	22,3	22,3	22,3	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8
24	22,9	22,9	22,9	22,9	23,0	23,1	23,2	23,2	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7
25	23,8	23,8	23,8	23,8	23,9	24,0	24,1	24,1	24,1	24,2	24,3	24,4	24,5	24,6
26	24,8	24,8	24,8	24,8	24,9	25,0	25,1	25,1	25,1	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6
27	25,8	25,8	25,8	25,8	25,9	26,0	26,1	26,1	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6
28	26,8	26,8	26,8	26,8	26,9	27,0	27,1	27,1	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6
29	27,8	27,8	27,8	27,8	27,9	28,0	28,1	28,1	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6
30	28,7	28,7	28,7	28,7	28,8	28,9	29,0	29,0	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5	29,6
31	29,7	29,7	29,7	29,7	29,8	29,9	30,0	30,0	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6
32	30,7	30,7	30,7	30,7	30,8	30,9	31,0	31,0	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5	31,6
33	31,7	31,7	31,7	31,7	31,8	31,9	32,0	32,0	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5	32,6
34	32,6	32,6	32,6	32,7	32,8	32,9	32,9	33,0	33,1	33,2	33,3	33,4	33,5	33,6
35	33,5	33,5	33,5	33,6	33,7	33,8	33,8	33,9	34,0	34,1	34,2	34,3	34,4	34,6
36	34,4	34,4	34,5	34,6	34,7	34,8	34,8	34,9	35,0	35,1	35,2	35,3	35,4	35,6
37	35,3	35,4	35,5	35,6	35,7	35,8	35,8	35,9	36,0	36,1	36,2	36,3	36,4	36,6
38	36,2	36,3	36,4	36,5	36,6	36,7	36,8	36,9	37,0	37,1	37,2	37,3	37,4	37,6
39	37,1	37,2	37,3	37,4	37,5	37,6	37,7	37,8	37,9	38,0	38,2	38,3	38,4	38,6
40	38,0	38,1	38,2	38,3	38,4	38,5	38,6	38,7	38,8	38,9	39,1	39,2	39,4	39,6

ır abgerahmte Milch.

lch nach Celsius.

5	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
,0	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7
,0	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7
,0	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7
,0	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7
,0	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7
,0	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7
,0	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7
,0	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7
,0	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,0	27,2	27,4	27,6	27,8	28,0	28,2	28,4	28,6	28,8
,0	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
,0	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	31,0
,0	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	32,0
,0	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	32,7	33,0
,0	31,2	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1
,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1	34,3	34,5	34,7	35,0	35,2
,0	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,6	34,9	35,2	35,4	35,6	35,8	36,1	36,3
,0	34,2	34,4	34,6	34,8	35,0	35,2	35,4	35,6	35,9	36,2	36,4	36,7.	36,9	37,2	37,4
,0	35,2	35,4	35,6	35,8	36,0	36,2	36,4	36,6	36,9	37,2	37,4	37,7	38,0	38,3	38,5
,0	36,2	36,4	36,6	36,9	37,1	37,3	37,5	37,7	38,0	38,3	38,5	38,8	39,1	39,4	39,7
,0	37,2	37,4	37,6	37,9	38,2	38,4	38,6	38,8	39,1	39,4	39,6	39,9	40,2	40,5	40,8
,0	38,2	38,4	38,6	38,9	39,2	39,4	39,7	39,9	40,2	40,5	40,7	41,0	41,3	41,6	41,9
,0	39,2	39,4	39,6	39,9	40,2	40,4	40,7	41,0	41,3	41,6	41,8	42,1	42,4	42,7	43,0
,0	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2	41,4	41,7	42,0	42,3	42,6	42,9	43,2	43,5	43,8	44,1

III. Tabelle,

welche die den abgeschiedenen Zehntel ccm Aetherfettlösung entsprechenden Fettprocente anzeigt.

Zehntel ccm Aetherfettlös.	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett
1 Zehntel	1,339	12	3,583	23	7,016	34	12,494	45	17,972
1,5	1,441	12,5	3,685	23,5	7,265	34,5	12,743	45,5	18,221
2	1,543	13	3,787	24	7,514	35	12,992	46	18,470
2,5	1,645	13,5	3,889	24,5	7,763	35,5	13,241	46,5	18,719
3	1,747	14	3,991	25	8,012	36	13,490	47	18,968
3,5	1,849	14,5	4,093	25,5	8,261	36,5	13,739	47,7	19,217
4	1,951	15	4,195	26	8,510	37	13,988	48	19,466
4,5	2,053	15,5	4,297	26,5	8,759	37,5	14,237	48,5	19,715
5	2,155	16	4,399	27	9,008	38	14,486	49	19,964
5,5	2,257	16,5	4,501	27,5	9,257	38,5	14,735	49,5	20,213
6	2,359	17	4,628	28	9,506	39	14,984	50	20,462
6,5	2,461	17,5	4,792	28,5	9,755	39,5	15,233	50,5	20,711
7	2,563	18	4,956	29	10,004	40	15,482	51	20,960
7,5	2,665	18,5	5,129	29,5	10,253	40,5	15,731	51,5	21,209
8	2,767	19	5,306	30	10,502	41	15,980	52	21,458
8,5	2,869	19,5	5,483	30,5	10,751	41,5	16,229	52,5	21,707
9	2,971	20	5,660	31	11,000	42	16,478		
9,5	3,073	20,5	5,837	31,5	11,249	42,5	16,727		
10	3,175	21	6,020	32	11,498	43	16,976		
10,5	3,277	21,5	6,269	32,5	11,747	43,5	17,225		
11	3,379	22	6,518	33	11,996	44	17,474		
11,5	3,481	22,5	6,767	33,5	12,245	44,5	17,723		

Fettmenge. Beim Ablesen der Fettschicht ist von dem oberen und unteren Niveau derselben je der untere Meniscus ins Auge zu fassen.

Die mit dem Marchand'schen Lactobutyrometer nach obigen Angaben erzielten Resultate stimmen bei sorgfältiger Arbeit sehr gut mit den auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen überein, wenn es sich um die Untersuchung von ganzer Milch oder von normaler Marktmilch handelt; für abgerahmte Milch ist das Verfahren nicht brauchbar, da die erzielten Resultate nur sehr annähernd dem wirklichen Fettgehalte entsprechen. In sehr fettarmer Milch, sowie in zweifelhaften Fällen ist daher der Fettgehalt der Milch nach den auf S. 1196 u. f. angegebenen gewichtsanalytischen Methoden zu ermitteln. Behufs Umrechnung von Cubikcentimetern Milch in Gramme Milch sind 100 ccm = 103 g zu setzen.

Normale ganze Milch, d. h. Milch wie sie von der Kuh producirt wird, enthalte im Minimum 3 Proc. Fett; normale Marktmilch, gewöhnlich durch Mischen von ganzer Morgenmilch mit theilweise abgerahmter Abendmilch dargestellt, enthalte im Minimum 2,5 Proc., abgerahmte oder blaue Milch im Minimum 0,5 Proc. Fett.

4. Trockensubstanz. Da in der Milch der Trockensubstanzgehalt, das specifische Gewicht und der Fettgehalt in einem ziemlich constanten Verhältnisse zu einander stehen, so lässt sich der Trockensubstanzgehalt, falls letztere beiden Factoren bekannt sind, mit annähernder, jedoch für die Praxis meist genügender Genauigkeit berechnen. Die nachstehende, von Berend und Morgen aufgestellte Tabelle IV ergiebt unmittelbar den Gehalt an Trockensubstanz für die verschiedenen specifischen Gewichte bei 15° C. und die verschiedenen Fettgehalte der Milch. Die zwischen den in der Tabelle angegebenen Zahlen liegenden Werthe, z. B. Fettgehalt von 3,1 Proc. oder specif. Gewicht von 1,0315, lassen sich leicht berechnen. Für die Umrechnung der Cubikcentimeter Milch der Tabelle in Gramme Milch sind ebenfalls 100 ccm = 103 g zu setzen. Der Trockensubstanzgehalt der ganzen Milch betrage im Minimum 11,5 Proc., der der Marktmilch im Minimum 11 Proc. und der der blauen oder abgerahmten Milch im Minimum 9 Proc.

Kranke Milch. Gewisse Krankheiten der Kühe übertragen sich auch auf die Milch derselben. Derartige Milch giebt sich meist durch anomale äussere Eigenschaften: Geruch, Geschmack, Farbe und mikroskopische Beschaffenheit, sowie auch durch abnorme chemische Zusammensetzung (sehr grossen Gehalt an Albuminaten) derselben zu erkennen. Auch die Colostrum-Milch, d. h. die Milch, welche von der Kuh gleich nach dem Kalben producirt wird, ist von wesentlich anderer Zusammensetzung als die normale Milch. Sie ist besonders reich an Albuminaten (6 bis 12 Proc.), ferner zeigen die Fettkügelchen zum Theil die zehnfache Grösse von derjenigen der normalen. Die rothe Milch verdankt ihre Färbung einem geringen Blutgehalte, die blaue Milch einem vielleicht den Rosanilinfarbstoffen nahestehenden Pigmente, welches sich anscheinend durch Zersetzung des Caseïns oder Serumalbumins bildet. Die lange, schleimige oder fadenziehende Milch, deren Rahm sich in lange Fäden ziehen lässt, scheint diese Eigenschaft einer anomalen Beschaffenheit der Eiweisskörper zu verdanken. Wässerige Milch, rasch sauer werdende oder sich leicht zersetzende Milch wird meist durch schlechte Fütterung der Kühe oder durch Unsauberkeit bei der Behandlung der Milch bedingt.

Verfälschungen der Milch. Die fast ausschliessliche Fälschung der Milch besteht darin, dass man dieselbe einfach mit Wasser verdünnt, oder dass man sie durch Abrahmung theilweise entfettet und ihr selbst in diesem Zu-

Der Trockensubstanzgehalt der

Bei einem specif. Gew. der Milch von	Bei einem Fettgehalt der												
	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4
1,025	7,60	7,86	8,10	8,36	8,60	8,85	9,10	9,35	9,60	9,84	10,08	10,33	10,58
1,026	7,86	8,10	8,36	8,60	8,85	9,10	9,35	9,60	9,85	10,10	10,34	10,60	10,84
1,027	8,10	8,36	8,60	8,86	9,11	9,36	9,61	9,86	10,11	10,36	10,61	10,86	11,11
1,028	8,36	8,61	8,86	9,11	9,36	9,61	9,86	10,11	10,36	10,60	10,86	11,11	11,36
1,029	8,65	8,91	9,16	9,42	9,68	9,92	10,18	10,42	10,67	10,92	11,18	11,42	11,67
1,030	8,92	9,18	9,43	9,69	9,94	10,19	10,44	10,70	10,96	11,20	11,46	11,70	11,96
1,031	9,20	9,44	9,70	9,96	10,21	10,46	10,72	10,97	11,22	11,48	11,72	11,98	12,23
1,032	9,44	9,70	9,96	10,21	10,46	10,73	10,98	11,24	11,50	11,75	12,00	12,26	12,52
1,033	9,72	9,98	10,22	10,48	10,74	11,00	11,24	11,50	11,75	12,00	12,26	12,51	12,76
1,034	10,00	10,24	10,50	10,76	11,01	11,26	11,52	11,77	12,02	12,28	12,53	12,78	13,02
1,035	10,27	10,54	10,80	11,04	11,30	11,56	11,81	12,06	12,32	12,58	12,83	13,08	13,34
1,036	10,55	10,80	11,06	11,32	11,57	11,82	12,08	12,34	12,59	12,84	13,10	13,34	[illegible]
1,037	10,82	11,08	11,32	11,60	11,84	12,10	12,36	12,60	12,86	13,11	13,36	13,62	13,87
1,038	11,10	11,35	11,61	11,86	12,12	12,38	12,63	12,88	13,14	13,39	13,64	13,90	14,15
1,039	11,35	11,61	11,86	12,12	12,38	12,64	12,89	13,14	13,40	13,66	13,90	14,16	14,41
1,040	11,64	11,90	12,16	12,40	12,66	12,92	13,18	13,42	13,68	13,92	14,18	14,42	14,69
	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4

stande unter Umständen noch Wasser zusetzt. Ein Zusatz von Wasser ist unter allen Umständen als eine Fälschung zu betrachten, während eine theilweise Abrahmung nur dann als eine solche anzusehen ist, wenn derartige Milch als **ganze** Milch verkauft wird, oder wenn die Abrahmung so stark erfolgte, dass sie beim Verkaufe als **Marktmilch** wesentlich unter 2,5 Proc. Fett enthält. Diese Fälschungen der Milch lassen sich durch Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Fettgehaltes nach vorstehenden Angaben leicht constatiren. Da der Gehalt der normalen Milch an Sulfaten nur ein sehr ge-

ilch beträgt (in g für 100 ccm):

Milch (in g für 100 ccm) von:													Bei einem specif. Gew. der Milch von
,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8	6,0	
,83	11,08	11,33	11,58	11,84	12,10	12,35	12,60	12,84	13,10	13,34	13,60	13,84	1,025
,10	11,33	11,58	11,84	12,10	12,34	12,60	12,84	13,10	13,34	13,60	13,84	14,10	1,026
,36	11,61	11,86	12,12	12,36	12,62	12,87	13,12	13,38	13,62	13,88	14,12	14,38	1,027
,61	11,86	12,11	12,36	12,62	12,87	13,12	13,38	13,62	13,88	14,12	14,38	14,63	1,028
,92	12,18	12,43	12,68	12,94	13,20	13,44	13,70	13,94	14,20	14,44	14,70	14,96	1,029
,21	12,46	12,72	12,98	13,23	13,48	13,74	13,99	14,24	14,50	14,75	15,00	15,25	1,030
,49	12,74	13,00	13,25	13,50	13,76	14,00	14,26	14,52	14,78	15,02	15,28	15,54	1,031
,76	13,02	13,28	13,54	13,80	14,06	14,32	14,58	14,83	15,08	15,34	15,59	15,84	1,032
,01	13,28	13,54	13,80	14,05	14,31	14,57	14,82	15,07	15,33	15,58	15,82	16,08	1,033
,29	13,50	13,80	14,06	14,32	14,58	14,82	15,08	15,34	15,60	15,84	16,10		1,034
,60	13,84	14,10	14,36	14,61	14,88	15,14	15,39	15,64	15,90	16,16			1,035
,85	14,11	14,36	14,62	14,88	15,14	15,39	15,64	15,90	16,16				1,036
,13	14,38	14,64	14,90	15,16	15,40	15,66	15,92	16,18					1,037
,40	14,66	14,92	15,18	15,42	15,70	15,94	16,20						1,038
,66	14,92	15,19	15,44	15,70	15,96	16,21							1,039
,94	15,20	15,45	15,70	15,96	16,22								1,040
,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8	6,0	

ringer ist, so lässt sich häufig auch ein Zusatz von Wasser durch eine vergleichende qualitative Prüfung auf Schwefelsäure erkennen. Die mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers verdünnte Milch ist zu diesem Zwecke mit Salzsäure anzusäuren, aufzukochen, das klare Filtrat mit Chlorbaryumlösung zu versetzen und die Mischung einige Zeit stehen zu lassen. Verfälschungen der Milch durch Zusatz von Stärkekleister, Mehl, Eiweiss, Zucker, Kalbsgehirn, Kreide, Gyps, Gummi, Dextrin, Traganth kommen jedenfalls, wenn sie überhaupt vorkommen, nur ganz vereinzelt vor, da einigermassen beträchtliche

Zusätze dieser Stoffe schon die äussere Beschaffenheit der Milch verändern. Conservirende Zusätze, wie Kalium- oder Natriumbicarbonat, Borax, Borsäure, Conservesalz (die eingedampfte Lösung von 5 Thln. Chlornatrium, 3 Thln. salpetersauren Kaliums und 2 Thln. Borsäure), Chlornatrium etc. lassen sich theils durch die Veränderung der Reaction, theils durch die Vermehrung des Aschengehaltes der Milch, bezüglich eine qualitative Prüfung des letzteren erkennen. Ein Zusatz von Stärkekleister oder von Mehl lässt sich sowohl durch eine mikroskopische Prüfung, als auch durch verdünnte Jodlösung: Blaufärbung —, nachweisen. Letztere Prüfung kann direct mit der 1:20 verdünnten Milch, besser jedoch in dem Filtrate, welches nach dem Ansäuern mit Essigsäure, Aufkochen und Filtriren resultirt, ausgeführt werden. Die Jodlösung ist in solcher Menge zuzusetzen, dass die anfänglich wieder verschwindende gelbliche Färbung constant bleibt. Der Nachweis von Salicylsäure in der Milch ist nach Abscheidung der Albuminate in ähnlicher Weise wie im Harne zu bewirken (s. S. 749).

Condensirte Milch. Um der Milch eine grössere Haltbarkeit zu verleihen und sie hierdurch transportfähiger zu machen, wird dieselbe mit oder ohne Zusatz von Rohrzucker im Vacuum bis zur Honigconsistenz (auf $^1/_3$ bis $^1/_5$ des ursprünglichen Volums) eingedampft. Die eingedickte Milch wird alsdann in Blechbüchsen gefüllt, welche im Wasserbade auf 100° C. erwärmt und dann luftdicht zugelöthet werden. Die mittlere Zusammensetzung guter condensirter Milch ist:

	ohne Rohrzucker	mit Rohrzucker
Wasser	50,3	25,0
Caseïn und Albumin	15,5	12,2
Fett	14,0	10,8
Milchzucker	17,6	13,5
Asche	2,6	2,5
Rohrzucker	—	36,0

Zur Untersuchung der condensirten Milch löst man 20 bis 25 g einer Durchschnittsprobe zu 100 ccm in Wasser auf und untersucht diese Lösung nach jedesmaligem tüchtigen Durchschütteln wie gewöhnliche Milch. Für condensirte Milch, die aus ganzer Milch bereitet ist, ist es charakteristisch, dass der Gehalt an Caseïn + Albumin zu dem an Fett annähernd im Verhältnisse von 11:10 steht, wird dagegen zur Herstellung condensirter Milch mehr oder minder abgerahmte Milch verwendet, so ist naturgemäss jenes Verhältniss ein wesentlich anderes.

Die Bestimmung von Milch- und Rohrzucker in der mit Rohrzucker eingedampften Milch ist nur mit annähernder Genauigkeit ausführbar. Zur Bestimmung des Milchzuckers dient eine Lösung von 10 g condensirter Milch zu 250 ccm, welche wie S. 660 erörtert ist, von Eiweisskörpern zuvor befreit wird. Der Milchzuckergehalt dieser Lösung, von der 5 ccm = 0,2 g condensirter Milch sind, kann alsdann gewichts- oder maassanalytisch, wie S. 659 und 660 angegeben ist, ermittelt werden. Um ferner die Summe von Milch- und Rohrzucker zu bestimmen, löst man 20 g condensirter Milch unter Zusatz von 20 g verdünnter Schwefelsäure (1:5) zu 500 ccm auf, erwärmt zum Kochen, filtrirt, misst von dem erkalteten Filtrate 250 ccm ab, kocht diese unter Ersatz des verdampfenden Wassers $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang, neutralisirt nach dem Erkalten mit Natronlauge und füllt die Flüssigkeit zu 500 ccm auf. In letzterer Lösung, von der 5 ccm = 0,1 g condensirter Milch sind, bestimmt man alsdann mittelst unverdünnter Fehling'scher Lösung, unter der Annahme,

dass 1 ccm davon 0,005 g $C^6H^{12}O^6$ (Gemisch von Invertzucker und Lactose) entspricht, maassanalytisch den Gehalt an Zucker, wie S. 643 unter Traubenzucker angegeben ist. Zieht man von der auf diese Weise ermittelten Zuckermenge, den in einer besonderen Probe bestimmten Gehalt an Milchzucker ab, so entspricht die Differenz der Menge des vorhandenen Rohrzuckers, unter Berücksichtigung, dass 360 Thle. des Zuckers $C^6H^{12}O^6$ = 342 Thle. Rohrzucker sind.

S. Leimgebende Gewebe und Leimarten.

(Albuminoïde.)

In dem Organismus aller, besonders der höheren Thiere, finden sich gewisse organisirte, an sich in kaltem und heissem Wasser unlösliche Gebilde, welche die Eigenschaft besitzen, durch anhaltendes Kochen mit Wasser ihre organisirte Structur zu verlieren und in Leimsubstanzen überzugehen, d. h. sich in Körper zu verwandeln, die in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den Eiweissstoffen zeigen, sich jedoch in heissem Wasser lösen und beim Erkalten dieser Lösung eine homogene, klebrige, elastische Gallerte liefern. Die Ursache und die näheren Bedingungen, unter denen jene organisirten Gebilde, die sogenannten leimgebenden Gewebe, in Leimsubstanz verwandelt werden, sind nicht bekannt. Je nach der Art der Materialien, welche zur Darstellung des Leims dienen, unterscheidet man zwei in ihren Eigenschaften wesentlich von einander abweichende Leimarten, nämlich den Knochen- oder Hautleim oder das Glutin, und den Knorpelleim oder das Chondrin. Die glutinliefernden Gewebe werden als Collagene, die chondrinliefernden als Chondragene bezeichnet. Zu den Collagenen zählen die knorpelige Grundlage der Knochen (Osseïn), des Hirschhorns und des Fischbeins, die Hausenblase, die Fischschuppen, die Haut, die Sehnen, die serösen Häute etc., zu den Chondragenen dagegen die permanenten, nicht verknöchernden Knorpel, wie die Rippenknorpel, die Knorpel des Kehlkopfs, der Luftröhren, der Bronchien, der Nase, der Ohren, die Cornea des Auges etc. Die Temperatur und die Zeit des Kochens mit Wasser, welche zur Ueberführung von leimgebendem Gewebe in Leim erforderlich ist, ist für die verschiedenen Gewebe, ja sogar für ein und dasselbe, je nach dem Alter, eine verschiedene. So ist z. B. die Umwandlung von Haut in Leim eine wesentlich schwierigere als die von Knochensubstanz oder gar von Hausenblase. Auch in der Qualität, besonders in der Klebkraft des aus verschiedenen Materialien gewonnenen Leims treten bemerkenswerthe Unterschiede auf.

a. Glutin. In reinem Zustande wird das Glutin erhalten, wenn man geraspeltes Hirschhorn, Hausenblase oder Knochen, die durch Extrahiren mit Salzsäure von anorganischen Substanzen befreit sind, mit Aether zunächst sorgfältig entfettet, sie dann so lange mit Wasser kocht, bis sich nichts mehr davon löst, die erzielte Lösung bei etwa 50° C. filtrirt und noch warm mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt. Das Glutin ist eine farblose, durchsichtige, harte, jedoch nicht zerreibliche, geruch- und geschmacklose, neutral reagirende, amorphe Masse. In kaltem Wasser quillt es auf, ohne sich zu lösen, in heissem Wasser ist es leicht löslich zu einer klebrigen, schwach opalisirenden Flüssigkeit, die beim Erkalten, noch bei einem Gehalte von 1 Proc. Glutin, zu einer Gallerte erstarrt. Durch manche Salze, wie durch Kochsalz, Salpeter, Salmiak, Chlorzink, sowie durch verdünnte Säuren wird das Gelatiniren der Glutinlösung verhindert. Auch durch langes Kochen, besonders bei Temperaturen über 100° C., verliert die Glutinlösung die Fähigkeit beim Erkalten zu gelatiniren; beim Verdunsten liefert sie dann eine gelbliche, gummiartige Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Von Alkohol und von Aether wird das Glutin nicht gelöst. Die wässerige Lösung des Glutins wird durch Ferrocyankalium, neutrales und basisches Bleiacetat, Ferrisulfat, Alaun, Kupfersulfat, Silbernitrat, sowie durch verdünnte Mineralsäure nicht gefällt: Unterschiede von den Eiweisskörpern und vom Chondrin —. Durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid, sowie vor Allem durch Gerbsäure wird Glutinlösung gefällt. Durch Gerbsäure wird das Glutin, selbst aus seinen verdünntesten Lösungen, vollständig abgeschieden. Der anfänglich weisse, flockige Niederschlag ballt gewöhnlich bald zu einer zähen Masse zusammen, die sich an der Luft bräunt und hart und spröde wird. Auch die leimgebenden Gewebe besitzen die Fähigkeit Gerbsäure aufzunehmen und sich hierdurch in Leder zu verwandeln (vergl. S. 900). Die wässerige Glutinlösung ist linksdrehend. Beim Erhitzen schmilzt das Glutin, bläht sich auf und liefert dann bei der trocknen Destillation eine sehr grosse Anzahl, zum Theil sehr unangenehm riechender Verbindungen (s. Thieröl S. 912). Unter den Zersetzungsproducten des Glutins findet sich auch eine krystallisirbare, als Pyrocoll: $C^{10}H^6N^2O^2$, bezeichnete Substanz, die durch Kochen mit Kalilauge in die einbasische Carbopyrrolsäure: $C^4H^3(NH).CO.OH$, übergeht. Bei der Oxydation mit Braunstein oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Glutin im Wesentlichen dieselben Zersetzungsproducte wie die Eiweissstoffe (s. S. 1167). Wird Glutin- oder Leimlösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge anhaltend gekocht, so wird neben Ammoniak, Glycocoll (Leimzucker), Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, jedoch kein Tyrosin, gebildet.

Tischlerleim, Gelatine.

Die als Tischlerleim und Gelatine technisch im ausgedehnten Maasse verwendeten Leimsorten bestehen, abgesehen von geringen Beimengungen von peptonartigen Körpern, Farbstoffen und anorganischen Stoffen, nur aus Glutin. Das Verhalten derselben gegen Agentien ist daher im Wesentlichen das gleiche, wie es im Vorstehenden für das reine Glutin erörtert ist. Nach dem verarbeiteten Rohmateriale unterscheidet man technisch zwischen Haut- oder Lederleim, Knochenleim und Fischleim. Von diesen drei Leimsorten besitzt der Hautleim die grösste Klebkraft, welche annähernd von dem Knochenleime

erreicht wird, bei anderen Leimarten, besonders dem Fischleim, jedoch wesentlich geringer ist.

Zur Fabrikation des Haut- oder Lederleims verwendet man unter dem Namen Leimgut besonders die Abfälle der Gerbereien, wie die Häute der Ohren, Köpfe, Schwänze und Füsse, die Abschabsel der Häute, die Kaninchen- und Hasenfelle, welche von Hutmachern von den Haaren befreit sind, etc. In geringerem Maasse werdeu die Abfälle des lohgaren Leders zur Leimfabrikation benutzt. Zur Reinigung von anhängenden Fleisch- und Fetttheilen und zur Erzielung grösserer Haltbarkeit wird das Leimgut zunächst in Gruben, den sogenannten Kalkäschern, $1/2$ bis 2 Monate lang mit verdünnter Kalkmilch (in neuerer Zeit auch mit schwefliger Säure) behandelt, alsdann durch Waschen mit Wasser und durch Ausbreiten an der Luft der anhaftende Aetzkalk möglichst entfernt und endlich das derartig vorbereitete Material durch Kochen mit Wasser oder besser durch Einwirkung eines Dampfstromes in eine concentrirte Lösung von Leim verwandelt. Nach der Klärung der erzielten Leimlösung in hölzernen Bottichen, den Leimkufen, lässt man dieselbe in Formen, den Leimtrögen, erkalten, zerschneidet hierauf die gebildete Gallerte mit Hülfe eines dünnen Drahtes in Blätter von der Dicke der Leimtafeln und trocknet letztere auf Netzen von Bindfaden oder Draht.

Zur Darstellung des Knochenleims werden die Knochen zunächst durch Auskochen mit Wasser von Fett, alsdann durch Extraction mit Salzsäure von Calciumphosphat etc. befreit und wird schliesslich der zurückbleibende, etwa $1/3$ vom Knochengewichte ausmachende Knorpel, nach dem Auswaschen mit Wasser, durch gespannten Wasserdampf in Leim verwandelt. Die auf diese Weise erzielte Leimlösung wird hierauf, wie oben erörtert ist, weiter verarbeitet.

Der Fischleim wird besonders in den Donaufürstenthümern aus der Haut, den Blasen, Gedärmen etc. der Knorpelfische durch anhaltendes Kochen mit Wasser bereitet. Die hierbei nach dem Erkalten erzielte Gallerte wird in dünne Blätter geschnitten, welche man trocknet und wie die Hausenblase zusammenrollt. Von dem Fischleim wesentlich verschieden ist das als Hausenblase im Handel befindliche leimgebende Gewebe der Schwimmblase des Hausens, *Acipenser Huso* und anderer Arten der Gattung *Acipenser*. Zur Herstellung derselben werden die Schwimmblasen jener Fische der Länge nach aufgeschnitten, frisch in heisses Wasser gebracht, dann von der äusseren Membran und von Blutgefässen befreit, die innere Haut in verschiedene Formen gebracht (Kranz-, Lyra- und Blätterform) und endlich an der Luft in der Sonne getrocknet.

Je nach der Art des angewendeten Leimguts und der grössereren oder geringeren Sorgfalt, welche bei der Bereitung angewendet wurde, ist die Farbe, der Geruch und die Klebkraft des Leims eine verschiedene. Die feinste Sorte des Leims, die Gelatine ist nahezu farblos, geruchlos und geschmacklos. Zu ihrer Darstellung dienen ausgesuchte, besonders sorgfältig gereinigte Kalbsknochen oder Kalblederabfälle. Zuweilen wird auch gewöhnlicher Leim in Gelatine umgewandelt, indem man denselben zwei Tage lange in starkem Essig in der Kälte quellen lässt, dann die krystallhelle Masse, nach Entfernung des Essigs, mit kaltem Wasser auslaugt, den entsäuerten Leim hierauf bei niederer Temperatur schmilzt und auf Glasplatten ausgiesst. Der gewöhnliche Tischlerleim hat meist eine gelbliche bis bernsteingelbe Farbe; die geringen Sorten sind braungelb bis schwarzbraun gefärbt. Der sogenannte Kölner Leim ist ein durch helle Farbe und grosse Klebkraft ausgezeichneter Leim. Der Knochen-

leim, welcher durch den Gehalt einer geringen Menge von Calciumphosphat ein milchiges Ansehen besitzt, welches häufig noch durch einen Zusatz von Baryumsulfat, Kreide, Bleiweiss etc. vermehrt wird, führt auch den Namen Patentleim. Der Knochenleim zeigt gewöhnlich einen glasartigen Glanz, wogegen der Lederleim mehr Seidenglanz und eine geringere Sprödigkeit besitzt.

Die bisher bekannten chemischen und mechanischen Prüfungsmethoden des Leims sind nur von sehr geringem Werthe. Guter Leim kennzeichnet sich durch das Aeussere: die Farbe, den Geruch, den Bruch und die Beständigkeit an der Luft. Geringe Leimsorten sind hygroskopischer Natur. Guter Leim quillt in Wasser auf, ohne dabei zu zerfliessen und ohne das Wasser zu färben; er schmilzt erst bei 50° C. Der Knochenleim ist um so besser, je mehr er Wasser beim Aufquellen aufnimmt und je consistenter die dabei entstehende Gallerte ist. Um Leim auf diese Weise zu prüfen, lässt man ein gewogenes Stück 24 Stunden lang in Wasser von 15° C. liegen, nimmt alsdann die Gallerte heraus, trocknet sie vorsichtig mit Fliesspapier ab und wägt sie.

Glycerinleim wird erhalten durch Lösen von 2 Thln. guten Tischlerleims in einem Gemische von 1 Thl. Glycerin und 1 Thl. Wasser; Mundleim durch Auflösen von 2 Thln. Leim oder Gelatine und 1 Thl. Zuckerpulver in 3 Thln. Wasser und Eindampfen der Lösung auf 4 Thle.; gehärteter Leim durch Einlegen von Leimtafeln in eine Lösung von essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde; Chromleim durch Mischen einer concentrirten Lösung von 1 Thl. Kaliumdichromat mit der erwärmten Lösung von 5 Thln. Leim oder Gelatine in 45 Thln. Wasser. Die mit Chromleim gekitteten Gegenstände sind dem Sonnenlichte auszusetzen, wodurch eine unlösliche Verbindung von Chromoxyd und Leim gebildet wird. Da der Chromleim nur an den dem Lichte ausgesetzten Stellen in Wasser unlöslich wird, dagegen an den nicht belichteten seine Löslichkeit in heissem Wasser bewahrt, so findet derselbe Anwendung bei dem Verfahren des Pigmentdruckes, des Lichtdruckes, der Photogalvanographie etc.

Flüssiger Leim wird durch Zusatz von Salpetersäure (100 Thle. Leim, 100 Thle. Wasser, 6 bis 12 Thle. roher Salpetersäure) oder durch Zusatz einer zur Flüssighaltung ausreichenden Menge von Essigsäure zu concentrirter Leimlösung bereitet. Auch durch Auflösen von Leim in einer gleichen Menge starken Essigs und Zusetzen von etwas Alkohol, sowie von einer sehr geringen Menge Alaun, oder durch 12stündiges Erwärmen im Wasserbade einer Lösung von 3 Thln. Leim in 8 Thln. Wasser mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Salzsäure von 25 Proc. und $\frac{3}{4}$ Thln. Zinksulfat, kann flüssiger Leim erhalten werden. Der als Dampfleim bezeichnete flüssige Leim ist in obiger Weise durch Salpetersäure verflüssigt.

b. Chondrin. Zur Darstellung des Chondrins, welche ähnlich wie die des Glutins zur Ausführung gelangt, benutzt man gewöhnlich die Rippenknorpel von Menschen oder Thieren. Dasselbe bildet eine gelbe bis bräunliche, spröde und dabei elastische Masse, welche in Alkohol und Aether unlöslich ist. In kaltem Wasser quillt es nur auf, in kochendem löst es sich zu einer klaren, beim Erkalten gelatinirenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung des Chondrins ist linksdrehend. Chondrinlösungen werden zum Unterschiede von Glutinlösungen durch Essigsäure, Alaun, Bleiacetat und andere Metallsalzlösungen gefällt; Quecksilberchlorid ruft dagegen nur eine Trübung und keine Fällung hervor. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure bewirken Fällungen, die sich jedoch in einem geringen Ueberschusse des Fällungsmittels wieder lösen. Durch Gerbsäure wird Chondrinlösung ebenso wie die des Glutins gefällt. Beim

Kochen mit starker Salzsäure zersetzt es sich in einen zuckerartigen Körper, die Chondroglucose, und in stickstoffhaltige Verbindungen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Aetzalkalien wird nur Leucin und kein Glycocoll gebildet. In seiner Elementarzusammensetzung unterscheidet es sich besonders im Stickstoff- und Sauerstoffgehalte vom Glutin:

	C	H	N	O	S
Glutin:	50,0	7,0	18,3	24,0	0,5
Chondrin:	49,9	6,6	14,5	28,5	0,5

Sericin (Seidenleim): $C^{15}H^{25}N^{5}O^{8}$, ist ein dem Glutin in mancher Beziehung ähnlicher, leimartiger Stoff, welcher der Rohseide durch Auskochen mit Wasser entzogen wird. Es bildet ein farbloses, geruchloses Pulver, welches in kaltem Wasser nur aufquillt, in heissem Wasser sich aber leicht löst. Beim Erkalten gelatiniren die Sericinlösungen. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Tyrosin, Serin (s. S. 303) und wenig Leucin.

Zu den leimgebenden Geweben und dem Fibroin (s. S. 1178) der Rohseide scheint auch das Spongin, die Grundlage des Badeschwammgewebes, in gewisser Beziehung zu stehen; dasselbe liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Glycocoll und Leucin, aber kein Tyrosin.

T. Galle und Gallenbestandtheile.

Als Galle bezeichnet man ein Gemisch von Secreten, die besonders von den Leberzellen, jedoch auch von den Schleimhäuten, welche die Lebergänge und die Gallenblase auskleiden, abgesondert werden. Sie bildet ein schleimiges, fadenziehendes, beim Schütteln schäumendes, eigenthümlich riechendes, intensiv bitter schmeckendes Liquidum von gelblichbrauner (bei den Fleischfressern) oder grünlicher (bei den Pflanzenfressern) Farbe. Die Reaction derselben ist im frischen Zustande eine neutrale oder schwach alkalische. Der Gehalt an festen, darin gelösten Bestandtheilen ist ein sehr schwankender; im Mittel beträgt er etwa 10 Proc. Als charakteristischen Hauptbestandtheil enthält die Galle der verschiedenen Thiere, neben eigenthümlichen, als Gallenpigmente bezeichneten Farbstoffen, die Natrium- oder Kaliumsalze einiger Säuren, die mit dem Collectivnamen Gallensäuren zusammengefasst werden. Die am besten studirte Ochsengalle enthält die Natrium- und Kaliumsalze der Glycocholsäure und der Taurocholsäure in ziemlich gleicher Menge, wogegen in der menschlichen Galle das quantitative Verhältniss dieser beiden Säuren innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt. In der Fischgalle, in der Hundegalle, sowie in der Galle vieler Fleischfresser findet

sich nur Taurocholsäure. In der Galle des Schweines sind zwei eigenthümliche, der Glyco- und Taurocholsäure nahestehende Säuren enthalten, die Hyoglycocholsäure und Hyotaurocholsäure; ebenso ist die Gänsegalle durch das Vorkommen einer besonderen Gallensäure, der Chenotaurocholsäure, ausgezeichnet. Die verschiedenen Gallensäuren zeigen bezüglich ihres bitteren Geschmackes und ihres Verhaltens gegen Zucker und Schwefelsäure (s. unten Gallensäurereaction) eine grosse Uebereinstimmung. Gemeinsam ist ihnen ferner, dass sie durch Kochen mit Barytwasser in stickstoff- und schwefelfreie Säuren und in Amidosäuren gespalten werden.

Ausser den Gallenpigmenten und den Salzen der Gallensäuren enthält die Galle noch Cholesterin (s. S. 488), Cholin (s. S. 489), Lecithin und seine Zersetzungsproducte (s. S. 489), Schleim, Fette, fettsaure Salze, Spuren von Harnstoff, sowie von anorganischen Salzen: Chlornatrium, Chlorkalium, Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumphosphat, geringe Mengen von Eisen, Mangan und Kieselsäure.

Von den Gallen der verschiedenen Thiere hat nur die Ochsengalle eine arzneiliche Anwendung gefunden, und zwar einfach eingedickt als *Fel tauri inspissatum*, befreit von Schleim und Farbstoff als *Fel tauri depuratum siccum*.

Eingedickte Ochsengalle.

Fel tauri inspissatum.

Zur Darstellung dieses Präparats dampfe man erwärmte und durch Leinwand colirte, frische Ochsengalle in einem Porcellangefässe im Dampfbade. ohne starkes Umrühren, zur Extractconsistenz ein.

Die eingedickte Ochsengalle bildet eine bräunlich-grüne, gallenartig riechende, intensiv bitter schmeckende, extractartige Masse, welche sich klar in Wasser mit grünlicher Farbe löst. Sie enthält die gesammten, im Vorstehenden namhaft gemachten Gallenbestandtheile.

Gereinigte Ochsengalle.

Fel tauri depuratum siccum, Natrium choleïnicum.

Darstellung. Gleiche Theile frischer Ochsengalle und Alkohol von 90 bis 91 Proc. werden gemischt, die Mischung nach 12stündigem Stehen filtrirt, das Filtrat von Alkohol befreit und der wässerige Rückstand unter Umschütteln mit soviel reiner Thierkohle versetzt, dass eine der Mischung entnommene und filtrirte Probe nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Hierauf werde die Masse filtrirt, die Kohle mit Wasser etwas nachgewaschen und das Filtrat

durch Eindampfen im Wasserbade in ein trocknes Pulver verwandelt. Ausbeute etwa 7 Proc. der frischen Galle.

Die derartig gereinigte Galle, welche alle Bestandtheile der Ochsengalle, mit Ausnahme des Schleims und der Gallenpigmente, besonders aber die Natrium- und Kaliumsalze der Glycochol- und Taurocholsäure enthält, bildet ein gelblich-weisses, hygroskopisches, in Wasser und Alkohol mit gelblicher Farbe lösliches Pulver von etwas gallenartigem Geruche und anfangs süsslichem, dann intensiv bitterem Geschmacke. Versetzt man die Lösung der gereinigten Galle in absolutem Alkohol mit wasserfreiem Aether, so scheidet sich ein harzartiger Niederschlag aus, der sich nach und nach unter der darüberstehenden Flüssigkeit in grosse Gruppen glänzender, sternförmig vereinigter Nadeln umwandelt. Diese sogenannte krystallisirte Galle besteht aus einem Gemische von glycocholsaurem und taurocholsaurem Natrium.

Fügt man zu einer Auflösung der gereinigten Galle, die nur eine Spur davon zu enthalten braucht, $^2/_3$ des Volums concentrirter Schwefelsäure derartig zu, dass sich die Mischung nicht über 60° C. erwärmt und setzt dann unter Umschütteln drei bis fünf Tropfen einer Lösung von 1 Thl. Rohrzucker in 4 bis 5 Thln. Wasser zu, so färbt sich die Flüssigkeit sehr schön violett. Die Reaction bleibt die gleiche, wenn die Zuckerlösung der Gallelösung vor der Schwefelsäure zugesetzt wird: Pettenkofer'sche Gallensäurereaction —.

Gallseife. Die zur Reinigung von Seidenzeug etc. dienende Gallseife besteht aus einem Gemische von frischer Ochsengalle mit neutraler Seife. Gewöhnlich wird dieselbe bereitet durch Mischen von 2 Thln. fester, neutraler Seife mit 1 Thl. Ochsengalle, unter Anwendung von Wärme. Häufig enthält die Gallseife auch etwas Terpentin, Zucker und Honig.

Glycocholsäure: $C^{26}H^{43}NO^6$, wird aus gereinigter Ochsengalle (s. oben) gewonnen, indem man deren wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sich eine starke milchige Trübung zeigt, und sie hierauf der Ruhe überlässt. Nach 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit mit einem Magma feiner Nadeln von Glycocholsäure erfüllt, welche durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser zu reinigen sind. Die Taurocholsäure bleibt hierbei in Lösung. Die Trennung beider Säuren kann auch derartig bewirkt werden, dass man die wässerige Lösung der gereinigten Galle mit Bleiacetatlösung ausfällt, den aus glycocholsaurem Blei bestehenden Niederschlag sammelt, auswäscht, mit siedendem Alkohol von 85 Proc. auszieht und diese Lösung noch heiss mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem Filtrate vom ausgeschiedenen Schwefelblei scheidet sich, nach Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung, die Glycocholsäure allmälig in Krystallen aus. Aus dem Filtrate des Bleiacetatniederschlages kann die Taurocholsäure durch Bleiessig in Gestalt ihres Bleisalzes abgeschieden werden.

Die Glycocholsäure bildet feine, weisse, bittersüss schmeckende, sauer reagirende Nadeln, die zusammengedrückt zu einer glänzenden, papierähnlichen Masse zusammenschwinden. In kaltem Wasser ist sie nur wenig löslich, leicht löslich aber in heissem Wasser und in Alkohol. Ihre Lösungen sind rechtsdrehend. Beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung bleibt die Glycocholsäure als harzartige Masse zurück. Sie ist eine einbasische Säure, deren Alkalisalze

in Wasser leicht löslich sind; die Metallsalze sind in Wasser unlöslich. Durch Kochen mit Kalilauge oder mit Barytwasser wird sie in Glycocoll: $C^2H^5NO^2$, und in Cholsäure: $C^{24}H^{40}O^5$, gespalten:

$$C^{26}H^{43}NO^6 + H^2O = C^{24}H^{40}O^5 + C^2H^5NO^2.$$

Durch Kochen mit Säuren wird die gleiche Zersetzung bewirkt, jedoch wird die gebildete Cholsäure dabei unter Wasserabspaltung in das amorphe, harzartige, in Wasser und Alkohol unlösliche, in Aether schwer lösliche Dyslysin: $C^{24}H^{36}O^3$, verwandelt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letzteres wieder in cholsaures Kalium über.

Die Cholsäure oder Cholalsäure: $C^{24}H^{40}O^5$, krystallisirt mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in farblosen, glänzenden, leicht verwitternden Quadratoctaëdern, die fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Die Cholsäure, das Dyslysin und die Glycocholsäure liefern die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction (s. oben).

Taurocholsäure: $C^{26}H^{45}NSO^7$, ist aus dem aus Ochsengalle durch Bleiessig erhaltenen Bleisalze (s. oben) nur schwierig rein darzustellen, da dasselbe darin stets mit glycocholsaurem und fettsaurem Blei gemischt ist. Leichter wird sie aus der Hundegalle, die keine Glycocholsäure enthält, im reinen Zustande erhalten. Die Darstellungsweise der Taurocholsäure entspricht der der Glycocholsäure, nur wird sie durch Bleiessig und schliesslich aus ihrer concentrirten alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Die Taurocholsäure bildet glänzende, nadelförmige, hygroskopische, bitter schmeckende Krystalle, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° C., oder beim Kochen mit Aetzalkalien oder Säuren zerfällt sie in Cholsäure: $C^{24}H^{40}O^5$, und in Taurin: $C^2H^7NO^3S$ oder $C^2H^4(NH^2).SO^3H$, das in farblosen, monoklinen Säulen krystallisirende Amid der Isäthionsäure: $C^2H^4(OH).SO^3H$ (s. S. 204):

$$C^{26}H^{45}NSO^7 + H^2O = C^{24}H^{40}O^5 + C^2H^7NO^3S.$$

Gegen Schwefelsäure und Zucker verhält sie sich wie die Glycocholsäure. Der Glycochol- und Taurocholsäure sehr ähnlich sind die in der Schweinegalle enthaltenen Gallensäuren, die Hyoglycocholsäure: $C^{27}H^{43}NO^5$, und die Hyotaurocholsäure: $C^{27}H^{45}NSO^6$, welche beim Kochen mit Aetzalkalien in Glycocoll, bezüglich Taurin und in Hyocholsäure: $C^{25}H^{40}O^4$, zerfallen. Die in der Gänsegalle enthaltene, der Taurocholsäure ähnliche Chenotaurocholsäure: $C^{29}H^{49}NSO^6$, spaltet sich beim Kochen mit Barytwasser in Taurin und Chenocholsäure: $C^{27}H^{44}O^4$.

Lithofellinsäure: $C^{20}H^{36}O^4$, bildet neben Ellagsäure (s. S. 763) den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegenart. Sie krystallisirt in kleinen, in Wasser unlöslichen Prismen, welche ebenfalls die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction liefern.

Der Nachweis von Gallensäuren in icterischem Harne kann wegen des auch im normalen Harne vorhandenen Indicans (s. S. 778), welches eine weinrothe bis violettrothe Färbung veranlasst, nicht direct mittelst der Pettenkofer'schen Reaction (s. oben) geschehen. Um dieselben mit Sicherheit im Harn nachzuweisen, fällt man nach Hoppe-Seyler den Harn mit Bleiessig und wenig Ammoniak aus, wäscht den Niederschlag mit Wasser, kocht ihn mit Alkohol aus, filtrirt heiss und verdunstet die Lösung des gallensauren Bleis mit einigen Tropfen Sodalösung zur Trockne. Der Rückstand wird alsdann

mit absolutem Alkohol ausgekocht, die erzielte Lösung auf ein kleines Volum verdunstet und hierauf in einem verschliessbaren Gefässe mit viel Aether versetzt. Hierdurch wird das gallensaure Natrium zunächst als amorpher Niederschlag abgeschieden, der sich jedoch oft nach längerem Stehen in Büschel von Krystallnadeln verwandelt. Mit dem auf diese Weise isolirten gallensauren Salze stellt man dann die Pettenkofer'sche Reaction (s. S. 1217) an.

Gallenfarbstoffe. Die eigenthümliche Färbung, welche die Galle der verschiedenen Thiere zeigt, wird besonders durch das Vorhandensein zweier Farbstoffe, des Bilirubins und des Biliverdins bedingt. Andere Gallenfarbstoffe, wie z. B. das Bilifuscin, das Bilihumin und das Biliprasin, finden sich nur in geringer Menge in den menschlichen Gallensteinen. Die Gallenfarbstoffe scheinen sich durch Zersetzung des rothen Blutfarbstoffs zu bilden und zum Theil in naher Beziehung zum Hämatin zu stehen, wenigstens lassen sich Bilirubin und Biliverdin durch Reduction in denselben Farbstoff, das Hydrobilirubin, überführen, welcher unter den gleichen Bedingungen aus Hämatin erzeugt wird. Die Gallenfarbstoffe sind nur zum Theil krystallisirbar. In Wasser sind sie unlöslich, dagegen werden sie leicht von verdünnten Aetzalkalien aufgelöst. Höchst charakteristisch für alle Gallenfarbstoffe ist ihr Verhalten gegen Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält: Gmelin'sche Gallenreaction —. Fügt man zur alkalischen Lösung der Gallenfarbstoffe salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure, oder salpetrigsaures Kalium und Schwefelsäure, so färbt sich die gelbe Lösung zunächst grün, dann blau, violett, rubinroth und endlich schmutzig gelb.

Zur Darstellung der Gallenfarbstoffe dienen gewöhnlich die Gallensteine vom Menschen oder vom Ochsen, in denen dieselben gebunden an Calcium und Magnesium in reichlicher Menge enthalten sind.

Bilirubin: $C^{16}H^{18}N^{2}O^{3}$, bildet den Hauptbestandtheil vieler Ochsengallensteine; es findet sich ferner in allen Gallen, besonders den gelben und braunen, sowie im Serum des Pferdeblutes. Es krystallisirt aus Chloroform in rothen, monoklinen Prismen, welche unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. In Aetzalkalien löst es sich leicht auf zu einer tief orangeroth gefärbten Flüssigkeit, welche selbst in sehr verdünntem Zustande die Haut noch gelb färbt. Beim Stehen an der Luft, rascher beim Durchleiten von Sauerstoff nimmt letztere Lösung eine grüne Farbe an in Folge Ueberführung des Bilirubins in Biliverdin. Nascirender Wasserstoff verwandelt das Bilirubin in einen braunrothen Farbstoff, das Hydrobilirubin: $C^{32}H^{40}N^{4}O^{7}$ (Urobilin). Der gleiche Farbstoff, welcher fertig gebildet im Harn, in der Menschen- und Hundegalle, sowie in den Fäces vorkommt, entsteht auch bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Biliverdin und auf Hämatin.

Biliverdin: $C^{16}H^{18}N^{2}O^{4}$, ist besonders in den grüngefärbten Gallen enthalten. Es bildet ein grünschwarzes Pulver, welches unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, leichter löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist.

Bilifuscin: $C^{16}H^{20}N^{2}O^{4}$, kommt nur in sehr geringer Menge in den menschlichen Gallensteinen vor. Es bildet eine fast schwarze, glänzende Masse, die unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und in Aetzalkalien ist. Dem Bilifuscin ist das Biliprasin: $C^{16}H^{22}N^{2}O^{6}$, sehr ähnlich; von Alkohol wird es jedoch mit grüner Farbe gelöst, während Bilifuscin mit brauner Farbe in Lösung geht.

Bilihumin bildet das Endproduct der Oxydation aller Gallenfarbstoffe in alkalischer Lösung, an der Luft. In den Gallensteinen findet es sich als eine schwarzbraune, pulverförmige Masse.

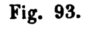
Mit den Gallenfarbstoffen sind zum Theil auch die Farbstoffe der Vogeleierschalen identisch.

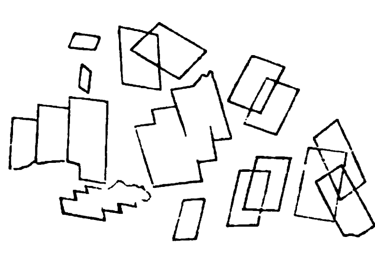
Der **Nachweis der Gallenfarbstoffe im Harne** pflegt gewöhnlich mittelst der **Gmelin**'schen Gallenreaction geführt zu werden. Zu diesem Zwecke filtrire man den Harn durch dickes Filtrirpapier, entfalte das feuchte Filter auf einer Glasplatte und betupfe es dann mit rauchender Salpetersäure. An den betupften Stellen bildet sich bei Gegenwart von Gallenfarbstoff hierdurch ein Farbenring, der von innen nach aussen gelbroth, violett, blau und grün erscheint. Versetzt man ferner den zu prüfenden Harn mit einem Tropfen einer Lösung von Kaliumnitrit und etwas verdünnter Schwefelsäure, so nimmt er, selbst bei Gegenwart von Spuren von Gallenfarbstoff, eine grüne Färbung an. Auch durch Schichtung einiger Cubikcentimeter schwach gelber Salpetersäure mit der gleichen Menge des zu untersuchenden Harns, lässt sich durch das Auftreten einer blaugrünen Zone das Vorhandensein von Gallenfarbstoff darthun.

Um kleine Mengen von Gallenfarbstoff, besonders in sehr dunkel gefärbten oder in indicanhaltigen Harnen nachzuweisen, mache man dieselben mit Natriumcarbonat oder Natronlauge alkalisch und setze so lange Chlorbaryumlösung zu, als hierdurch noch ein gefärbter Niederschlag entsteht. Icterischer Harn liefert hierbei einen gelben, normaler Harn einen weissen Niederschlag. Kocht man den abfiltrirten Niederschlag mit Alkohol, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt sind, oder mit Natriumcarbonatlösung, so entfärbt sich der Niederschlag und es resultirt eine grün gefärbte Lösung. Auch beim Betupfen des Barytniederschlags mit rauchender Salpetersäure treten die charakterischen Farbenreactionen (s. oben) auf.

Gallensteine. Unter Gallensteinen versteht man Concretionen, welche sich aus der Galle in der Gallenblase oder im Darmcanale abscheiden. Sie bestehen aus einem Gemische von Cholesterin mit Gallenfarbstoffen (zum Theil an Calcium und Magnesium gebunden), Fett, Schleim, Erdphosphaten und Carbonaten etc. Die Farbe, Beschaffenheit, Form und Grösse der menschlichen Gallensteine ist eine sehr verschiedene. Die krystallinischen bestehen fast nur aus **Cholesterin***); sie sind leicht zu pulvern, sind nur wenig gefärbt, glänzen auf der Schnittfläche und haben einen faserigen, krystallinischen Bruch. Kocht man sie im zerriebenen Zustande mit Alkohol aus, so scheidet sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung das Cholesterin in charakterischen Formen (s. Fig. 93) ab. Zur weiteren Charakterisirung des Cholesterins dient sein Schmelzpunkt (145° C.) und sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure (s. S. 489), welches auch unter dem Mikroskope beobachtet werden kann. Auch

Fig. 93.





Cholesterin (200 fache Vergrösserung).

*) Um das **Cholesterin im Harne** nachzuweisen, in welchem es sich bei Chylurie neben Fett findet, schüttelt man denselben direct oder nach vorhergegangenem Eindampfen mit alkoholfreiem Aether aus und lässt den Auszug verdunsten. Lässt s

die nicht krystallinischen, glatten, gelblichweissen Gallensteine von seifenartigem Glanze, welche beim Menschen am häufigsten vorkommen, bestehen im Wesentlichen aus Cholesterin. In einzelnen Gallensteinen lassen sich auch abwechselnde Schichten von Cholesterin und Gallenpigmenten beobachten. Gallenconcretionen, die nur aus Gallenpigmenten, hauptsächlich aus Bilirubinkalk, bestehen, kommen beim Menschen nur selten vor, während die Rindsgallensteine meist diese Beschaffenheit haben. Letztere bilden dunkelrothbraune oder dunkelgrüne, zuweilen metallisch glänzende, leicht zerreibliche Massen.

Die Anwesenheit der Gallenpigmente lässt sich in den Gallensteinen leicht nachweisen, indem man sie zerreibt, das Pulver mit Natriumcarbonatlösung oder verdünnter Natronlauge auskocht und mit letzterer Lösung dann die Gmelin'sche Gallenreaction (vergl. oben) ausführt.

U. Humussubstanzen.

Als Humus- oder Huminsubstanzen bezeichnet man einestheils die bei der Fäulniss und Verwesung vieler organischer Substanzen, besonders abgestorbener Pflanzen, entstehenden braunen oder schwarzen, wenig charakterisirten Producte, die gemengt mit verwitterten oder angeschwemmten Gesteinsarten die pflanzentragende Schicht, die Humusschicht, der Erdoberfläche bilden, anderentheils auch alle braunen oder schwarzen, unkrystallisirbaren und chemisch nicht weiter zu definirenden Producte, welche bei den verschiedenartigsten chemischen Reactionen, wie z. B. bei der Einwirkung von Säuren oder Aetzalkalien auf Kohlehydrate, Eiweissstoffe etc., entstehen. Die Humussubstanzen finden sich in grosser Menge in der Ackererde, im Torfe, in der Braunkohle, im Dünger, im faulen Holze und anderen vermoderten Pflanzentheilen, in vielen Quellwässern und deren ockerartigen Absetzen etc. Da die Humussubstanzen meist den Charakter schwacher Säuren tragen, so können sie den erwähnten Substanzen durch verdünnte Aetzalkalilösung entzogen und zum Theil aus den hierbei resultirenden braunschwarzen Lösungen durch Zusatz von Säuren wieder abgeschieden werden. Je nach dem Materiale, aus welchem die Humussubstanzen entstanden sind, zerfallen sie in stickstofffreie und in stickstoffhaltige. Von beiden Körperklassen sind jedoch die Zusammensetzungen und die Eigenschaften nur in vereinzelten Fällen etwas näher festgestellt. Gewöhnlich genügen rein äusserliche Merkmale, wie Farbe, Löslichkeit, Unkrystallisirbarkeit und Mangel

---

das Cholesterin in dem Verdunstungsrückstande nicht direct durch das Mikroskop erkennen, so kocht man ihn zur Verseifung des beigemengten Fettes auf dem Wasserbade einige Zeit mit alkoholischer Kalilauge, verdunstet hierauf die Lösung, löst die gebildete Seife in Wasser und schüttelt die Lösung abermals mit Aether aus. Den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung löst man alsdann in siedendem Alkohol und überlässt das genügend concentrirte Filtrat der freiwilligen Verdunstung.

Mit dem Cholesterin zeigen eine gewisse Aehnlichkeit das Ambraïn der Ambra, eines aus dem Darmcanale der Pottwale stammenden Productes; das Castorin des Castoreums (Biebergeils) und das Excretin: $C^{10}H^{36}O$, der menschlichen Fäces.

an charakteristischen Eigenschaften, um einen Körper als humusartig zu bezeichnen.

Zu den Humussubstanzen zählen die braunschwarzen, als Ulmin, Ulminsäure, Geïnsäure, Humin, Huminsäure, Humussäure bezeichneten Stoffe, welche theils bei der Einwirkung von Säuren und Aetzalkalien auf die Kohlehydrate entstehen, theils fertig gebildet bereits in der Ackererde, dem Torfe etc. enthalten sind. Es zählt dazu ferner die Quellsäure (Krensäure), eine hellgelbe, amorphe, in Wasser lösliche, sauer reagirende Substanz, welche sich in manchen Quellwässern und den daraus abgeschiedenen ockerartigen Massen findet, sowie die die Quellsäure häufig begleitende, braune, amorphe, in Wasser schwer lösliche Quellsatzsäure (Apokrensäure).

ür abgerahmte Milch.

ilch nach Celsius.

5	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
,0	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7
,0	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7
,0	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7
,0	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7
,0	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7
,0	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7
,0	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7
,0	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7
,0	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,0	27,2	27,4	27,6	27,8	28,0	28,2	28,4	28,6	28,8
,0	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
,0	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	31,0
,0	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	32,0
,0	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	32,7	33,0
,0	31,2	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1
,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1	34,3	34,5	34,7	35,0	35,2
,0	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,6	34,9	35,2	35,4	35,6	35,8	36,1	36,3
,0	34,2	34,4	34,6	34,8	35,0	35,2	35,4	35,6	35,9	36,2	36,4	36,7	36,9	37,2	37,4
,0	35,2	35,4	35,6	35,8	36,0	36,2	36,4	36,6	36,9	37,2	37,4	37,7	38,0	38,3	38,5
,0	36,2	36,4	36,6	36,9	37,1	37,3	37,5	37,7	38,0	38,3	38,5	38,8	39,1	39,4	39,7
,0	37,2	37,4	37,6	37,9	38,2	38,4	38,6	38,8	39,1	39,4	39,6	39,9	40,2	40,5	40,8
,0	38,2	38,4	38,6	38,9	39,2	39,4	39,7	39,9	40,2	40,5	40,7	41,0	41,3	41,6	41,9
,0	39,2	39,4	39,6	39,9	40,2	40,4	40,7	41,0	41,3	41,6	41,8	42,1	42,4	42,7	43,0
,0	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2	41,4	41,7	42,0	42,3	42,6	42,9	43,2	43,5	43,8	44,1

B.

C.

(Siehe auch unter K.)

E.

F.

G.

H.

I.

J.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

W.

X.

Y.

Z.

